



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

**VLASTNOSTI VRSTEV OXIDU TITANIČITÉHO
PŘIPRAVENÝCH Z KOLOIDNÍCH DISPERZÍ ZÍSKANÝCH
KULOVÝM MLETÍM**

PROPERTIES OF TITANIA LAYERS FABRICATED FROM BALL-MILLED COLLOID DISPERSIONS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Anna Rajmonová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.

BRNO 2017

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1015/2016
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Bc. Anna Rajmonová**
Studijní program: Spotřební chemie
Studijní obor: Spotřební chemie
Vedoucí práce: **doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.**
Akademický rok: 2016/17

Název diplomové práce:

Vlastnosti vrstev oxidu titaničitého připravených z koloidních disperzí získaných kulovým mletím

Zadání diplomové práce:

1. Prostudujte relevantní literární zdroje a sestavte rešerši shrnující současný stav poznání o top-down syntéze TiO₂ nanočástic
2. Prostudujte průběh kulového mletí TiO₂.
3. Připravte vrstvy tvořené semletými TiO₂ nanočásticemi a vhodným pojivem.
4. Prostudujte vlastnosti vrstev TiO₂ v závislosti na stupni mletí výchozí suroviny.

Termín odevzdání diplomové práce: 5.5.2017

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Anna Rajmonová
student(ka)

doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2017

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá vlastnostmi tenkých vrstev oxidu titaničitého v závislosti na době kulového mletí disperze. Oxid titaničitý je imobilizován na skle nebo na skle s elektricky vodivou vrstvou, pomocí metody rotačního lití a vzniklé tenké vrstvy jsou poté charakterizovány různými analytickými metodami. Veškeré použité analytické metody jsou popsány v teoretické i experimentální části, patří mezi ně rastrovací elektronový mikroskop, profilometrie, dynamický rozptyl světla, integrační koule, elipsometrie, adsorpční BET izoterma, voltametrie a chronoamperometrie. V závěru práce je popsáno, jak se mění vlastnosti tenkých vrstev oxidu titaničitého během procesu kulového mletí.

ABSTRACT

This diploma thesis deals with changing properties of the thin layered titanium dioxide dispersion depending on the time of ball-milling. Titanium dioxide is immobilized on glass or conductive glass using the spin-coating method and the prepared thin layers are then characterized by various analytical methods. All of used analytical methods are described in theoretical and experimental sections, these methods include scanning electron microscopy, profilometry, dynamic light scattering, integrating sphere, ellipsometry, BET isotherm, voltammetry and chronoamperometry. At the summary of this diploma thesis is described how the properties of titanium dioxide thin layers change during ball-milling process.

KLÍČOVÁ SLOVA

Oxid titaničitý, vlastnosti tenkých vrstev, kulové mletí, fotokatalýza

KEY WORDS

Titanium dioxide, thin layer properties, ball-milling, photocatalysis

RAJMONOVÁ, A. *Vlastnosti vrstev oxidu titaničitého připravených z koloidních disperzí získaných kulovým mletím*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 67 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje byly správně a úplně citovány. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis diplomanta

Poděkování:

Chtěla bych poděkovat doc. Ing. Petru Dzikovi, Ph.D. za jeho odborné vedení, trpělivost, vstřícnost a poskytnuté cenné rady při tvorbě této práce. Dále mé poděkování patří Ing. Michalu Kalinovi, Ph.D., Ing. Veronice Schmiedové, Ph.D., Ing. Jakubu Tkaczovi, Ph.D. a Ing. Jaroslavu Kaštylovi, Ph.D. za jejich čas a pomoc s měřením. Také bych chtěla poděkovat celému kolektivu laboratoře 3078, přáteli a rodině, kteří mě v psaní práce podporovali.

OBSAH

1. ÚVOD.....	7
2. TEORETICKÁ ČÁST.....	8
2.1 Oxid titaničitý.....	8
2.2 Heterogenní fotokatalýza.....	9
2.3 Aplikace.....	10
2.3.1 Čištění vody.....	10
2.3.2 Čištění vzduchu.....	11
2.3.3 Samočistící povrchy.....	12
2.3.4 Senzory.....	13
2.3.5 Solární články.....	13
2.4 Příprava nanočástic.....	15
2.4.1 Bottom-up přístup.....	15
2.4.2 Top-down přístup.....	16
2.4.3 Kulové mletí.....	16
2.5 Teoretické základy použitých analytických metod.....	17
2.5.1 Rastrovací elektronový mikroskop.....	17
2.5.2 Profilometrie.....	19
2.5.3 Dynamický rozptyl světla.....	20
2.5.4 Optické vlastnosti (integrační koule).....	21
2.5.5 Adsorpční izoterma BET.....	22
2.5.6 Spektroskopická elipsometrie.....	23
2.5.7 Voltametrie a chronoamperometrie.....	23
3. CÍL PRÁCE.....	25
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	26
4.1 Použité materiály a přístrojové vybavení.....	26
4.1.1 Chemikálie.....	26
4.1.2 Zařízení.....	26
4.1.3 Software.....	26
4.2 Příprava vzorků.....	26
4.2.1 Příprava substrátů.....	26
4.2.2 Příprava koloidní disperze.....	27
4.2.3 Příprava tenkých vrstev.....	28
4.3 Metody měření charakteristik připravených tenkých vrstev.....	28
4.3.1 Rastrovací elektronový mikroskop.....	28
4.3.2 Profilometrie.....	29
4.3.3 Měření velikosti částic pomocí dynamického rozptylu světla.....	30
4.3.4 Optické vlastnosti.....	31
4.3.5 Spektroskopická elipsometrie.....	32
4.3.6 Adsorpční BET izoterma.....	33
4.3.7 Voltametrie a chronoamperometrie.....	34
5. VÝSLEDKY A DISKUZE.....	36

5.1 Vyhodnocení snímků rastrovacího elektronového mikroskopu	36
5.1.1 Pohled shora.....	36
5.1.2 Pohled na lomovou plochu	40
5.2 Vyhodnocení výsledků profilometrie	42
5.2.1 Trojrozměrné mapy	44
5.3 Vyhodnocení výsledků dynamického rozptylu světla	46
5.4 Vyhodnocení optických vlastností.....	49
5.5 Vyhodnocení výsledků elipsometrie	50
5.6 Vyhodnocení výsledků adsorpční BET izotermy	53
5.7 Vyhodnocení elektrochemických vlastností	56
6. ZÁVĚR.....	60
7. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	61
8. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	66
8.1 Seznam použitých zkratek	66
8.2 Seznam použitých symbolů	66

1. ÚVOD

Fotokatalýza na nanokrystalických polovodičích, zejména na částicích oxidu titaničitého, nachází mnoho využití v různých aplikačních oblastech. Oxid titaničitý je hojně využíván díky jeho mimořádným vlastnostem, mezi které patří hlavně jeho netoxicity, odolnost vůči fotokorozi, chemická stabilita, stabilita ve vodném prostředí, dostupnost a poměrně nízká cena. Každá z aplikačních oblastí potřebuje specifické vlastnosti a chování polovodiče, proto je důležité, abychom věděli co nejvíce informací o používaném materiálu a aby byl používaný materiál náležitě prozkoumán a charakterizován.

Manipulace s částicemi oxidu titaničitého v suspenzích je poměrně obtížná i energeticky a časově náročná. Částice navíc mohou sedimentovat a vytvářet agregáty. Po použití práškového fotokatalyzátoru je navíc nutné jej z reakční směsi odstranit, nabízela by se možnost fotokatalyzátor odfiltrovat, což je ovšem finančně náročný proces, proto většina aplikací vyžaduje imobilizaci fotokatalyzátoru na vhodný substrát. Bylo vyvinuto mnoho metod imobilizace, mezi nejznámější patří rotační lití (spin-coating), vytahování z roztoku (dip-coating), sprejování, napařování nebo válcové a štěrbinové nanášení. Těmito způsoby je možné vytvořit tenký souvislý film, jejich nevýhodou je ovšem velké množství odpadu. V poslední době nachází uplatnění i tiskové techniky, zejména inkoustový tisk (inkjet), jehož princip je stejný jako u klasických inkoustových tiskáren, s tím rozdílem, že klasický inkoust je nahrazen funkčními inkousty (tisknutelnými prekurzory). [1]

Pomocí kulového mletí je možné rozmělnit agregáty oxidu titaničitého, až na jednotlivá zrna. Míra rozemletí částic a doba mletí materiálu zásadně ovlivňují výsledné vlastnosti oxidu titaničitého. K charakterizaci vlastností tenkých vrstev oxidu titaničitého může být využito řady analytických metod. V této práci byly elektrochemické vlastnosti charakterizovány pomocí voltametrie a chronoamperometrie, optické vlastnosti pomocí integrační koule a elipsometrie. Dále byla stanovena tloušťka nanosené vrstvy a její drsnost pomocí profilometrie, specifický povrch pomocí adsorpční izotermie BET a velikost částic pomocí dynamického rozptylu světla. Pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu byly pořízeny snímky všech připravených tenkých vrstev.

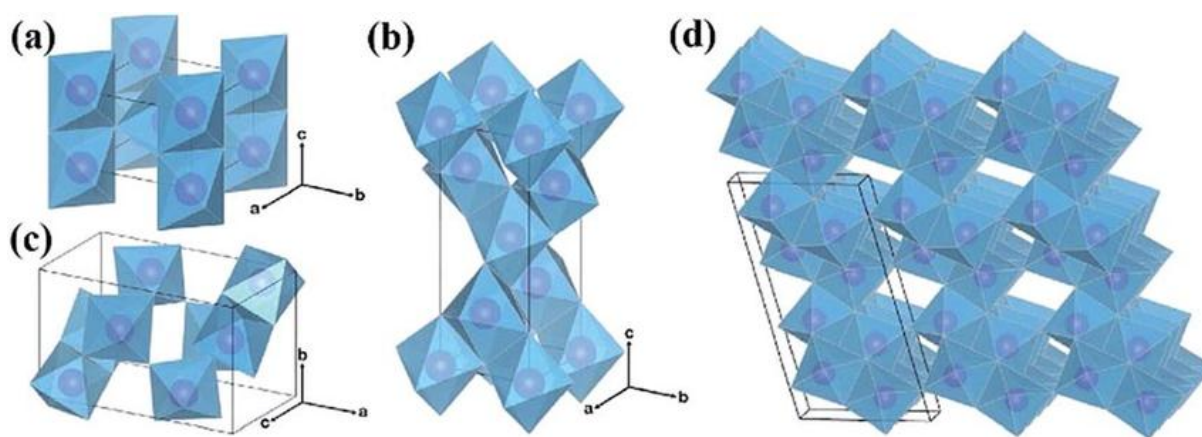
2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Oxid titaničitý

Oxid titaničitý je polymorfní materiál, který se v přírodě vyskytuje ve třech modifikacích:

- Rutil – čtverečná soustava
- Anatas – čtverečná soustava
- Brookit – kosočtverečná (ortorhombická) soustava

Na Obr. 1 jsou zobrazeny jednotlivé krystalografické soustavy oxidu titaničitého. Rutil, anatas a brookit nejsou jediné možné krystalové struktury, mezi další patří například kubický TiO_2 , TiO_2 (B), TiO_2 (II) se strukturou podobnou $\alpha\text{-PbO}_2$ (někdy označovanou jako srilankit) a mnohé další. Nejčastějším přírodním zdrojem oxidů titaničitých jsou minerály ilmenit (FeTiO_3) a rutil (TiO_2). Rutil má vysoký index lomu, výborně rozptyluje světlo a absorbuje UV záření, z toho důvodu se často využívá jako bílý pigment (tzv. titanová běloba). Jako pigment jej můžeme nalézt v textilních produktech, plastech, papíru, produktech farmaceutického průmyslu (potahy tablet, zubní pasty), kosmetice (krémy na opalování s vysokým ochranným faktorem) a potravinách (žvýkačky, džemy, cukrovinky, krmivo pro zvířata, atd.), kde vystupuje jako barvivo s označením E171. [2] [3]



Obr. 1: Krystalografické soustavy rutilu (a), anatasu (b) a brookitu (c). Na obrázku (d) je monoklinická struktura TiO_2 (B). Ve všech případech má TiO_2 oktaedrické uspořádání, přičemž je kation Ti obklopen šesti atomy kyslíku. Ve struktuře krystalu dochází k různému sdílení rohů a stěn [4]

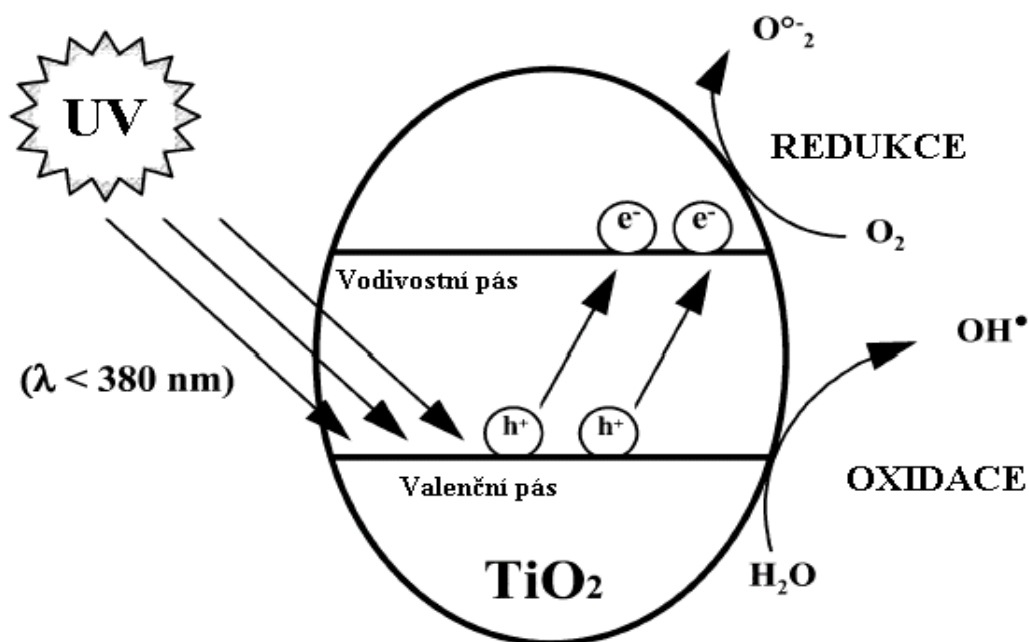
Fotoaktivita oxidu titaničitého je ovlivněna několika faktory, těmi jsou především krystalová fáze, měrný povrch, velikost ozářené plochy krystalu, defekty v krystalové mřížce a stupeň krystalinity. Největší fotoaktivitu vykazují modifikace anatas a rutil. Zakázaný pás anatasu má hodnotu 3,2 eV a zakázaný pás rutilu 3,02 eV. Jelikož má anatas širší zakázaný pás, považuje se za lepší fotokatalyzátor, má větší redoxní potenciál a pomalejší rekombinaci náboje mezi párem elektron-díra. Vzhledem k velikosti zakázaného pásu, může anatas aktivovat záření z UV oblasti vlnových délek (maximum cca 388 nm) a rutil záření z viditelné oblasti vlnových délek (maximum cca 410 nm). Nabízí se proto možnost kombinace obou krystalických modifikací, pro získání optimálních vlastností. K nejznámějším materiálům kombinujícím obě fáze (konkrétně 75 % anatasu a 25 % rutilu) patří např. komerčně dostupná Degussa P25.

Smíšení obou fází dovoluje využití vlnových délek viditelného světla k excitaci rutilu a zároveň zachování výhody anatasu a jeho pomalejší rekombinace náboje. [5]

Nanokrystalický oxid titaničitý je díky svým neobyčejným vlastnostem slibným kandidátem pro různé funkční aplikace. Mezi tyto vlastnosti patří hlavně jeho netoxicitá, cenová dostupnost, snadnost přípravy a vynikající fotochemická a termická stabilita. Každá z krystalových struktur má odlišné fyzikálně-chemické a optoelektronické vlastnosti, a lze je tedy využít v různých aplikačních oblastech. [6]

2.2 Heterogenní fotokatalýza

Fotokatalýza je chemický proces, při kterém je v přítomnosti katalyzátoru urychlována fotochemická reakce (většinou rozklad). Při heterogenní fotokatalýze jsou katalyzátor a reakční směs v různých fázích. Nejčastěji se setkáváme s heterogenní fotokatalýzou na povrchu tuhého fotokatalyzátoru v přítomnosti kapalně či plynné reakční směsi. Velmi často se můžeme setkat s fotokatalýzou na práškových polovodičích. Pro zahájení fotokatalýzy je nutná aktivace polovodičového fotokatalyzátoru zářením o vhodné vlnové délce. Volba vlnové délky záleží na velikosti zakázaného pásu polovodiče, pouze fotony s energií stejnou nebo vyšší, než je energie zakázaného pásu, jsou schopny excitovat elektrony z valenčního do vodivostního pásu. Na Obr. 2 je znázorněn princip fotokatalýzy na polovodiči (konkrétně na částici TiO_2).



Obr. 2: Princip fotokatalýzy na povrchu částice TiO_2 [7]

Jak je patrné z Obr. 2, po aktivaci UV-A zářením o vlnové délce kratší než 380 nm, dochází k excitaci elektronů do vodivostního pásu, čímž ve valenčním pásu vznikají kladně nabitě díry (h^+). Vytvářejí se tedy páry elektron-díra (e^-/h^+). Kladně nabitě díry (h^+) a záporně nabitě elektrony (e^-) spolu mohou uvnitř částice rekombinovat. Pokud k rekombinaci nedochází, díry a elektrony migrují k povrchu polovodiče a řídí oxidační a redukční procesy probíhající na povrchu částice. Probíhající reakce shrnují rovnice (1)–(6).



Kde OH^{\bullet} je hydroxylový radikál, který má velmi vysoký redoxní potenciál (2,8 V), a tedy i oxidační schopnost. $\text{O}_2^{\bullet -}$ je superoxidový radikál anion a HOO^{\bullet} je hydroperoxyl radikál. Všechny vznikající radikály patří k tzv. reaktivním formám kyslíku (ROS – Reactive Oxygen Species), které jsou schopny degradovat širokou škálu organických polutantů za vzniku neškodných jednoduchých sloučenin, jako jsou CO_2 a H_2O . [8][9]

Pravděpodobnost a míra přenosu náboje závisí na polohách hran vodivostního a valenčního pásu polovodiče a také na redoxním potenciálu částic adsorbovaných na povrchu. Redukce bude probíhat, jen pokud je potenciál na dolním okraji vodivostního pásu zápornější, než redoxní potenciál redukováných částic a oxidace bude probíhat pouze v případě většího potenciálu horního okraje valenčního pásu, než v případě redoxního potenciálu oxidovaných částic. [10]

Fotokatalytický proces a aktivitu fotokatalyzátoru ovlivňuje mnoho parametrů, mezi nejdůležitější patří např. pH, intenzita dopadajícího záření, teplota, druh a koncentrace fotokatalyzátoru, koncentrace polutantů (adsorbovaných částic), přítomnost dalších iontů, atd. Každý parametr má pro fotokatalýzu svůj optimální rozsah a je dobré zvolit pro různé aplikace optimální podmínky. Konkrétní rozsah optimálních podmínek je možné najít např. v referencích [8] a [11].

2.3 Aplikace

Nejznámější aplikací oxidu titaničitého je jeho použití jako pigment, tzv. titanová běloba. Nanokrystalický TiO_2 slouží, jako již výše zmíněný, fotokatalyzátor. Díky jeho příznivým vlastnostem je využíván zejména v oblastech čištění a dezodorizace vzduchu, čištění odpadních a průmyslových vod, jako samočistící povrch, v produktech pro medicínu k ničení bakterií, virů a plísní, dále jako součást solárních článků, senzorů a baterií, atd. V následujících kapitolách jsou popsány jednotlivé vybrané aplikace podrobněji. [12]

2.3.1 Čištění vody

V současné době se neustále zvyšuje zemědělská produkce, kvůli konstantnímu nárůstu světové populace a snaze nakrmit všechny obyvatele. To ovšem vede k rozsáhlé industrializaci, nadměrnému využívání pesticidů, a tím i k znečišťování vody a půdy. Nedostatek pitné vody se stal globálním problémem, a proto se vědci intenzivně zabývají novými technologiemi čištění vod. Dříve používané technologie čištění vod (např. chlorování, ozonizace), mohou generovat meziprodukty, které mohou být toxické. [13]

Jednou z největších výhod aplikace heterogenní fotokatalýzy, využívající nanokrystalické oxidy kovů je, že produkuje pouze zdraví neškodné meziprodukty (H_2O , CO_2 , N_2 , atd.). Nanokrystalické oxidy kovových polovodičů (např. TiO_2 , ZnO , WO_3 , atd.) jsou schopny odstraňovat z vody jak chemikálie, tak biologické kontaminanty (mikroorganismy, viry, bakterie). Nevýhodou nanokrystalických fotokatalyzátorů je, že v případě použití práškového materiálu, zůstává prášek suspendován ve vodě a je nutné ho z čištěné vody odstranit. Nabízí se možnost fotokatalyzátor odfiltrovat, jenže to může být poměrně obtížný a drahý proces. Řešením tohoto problému by byla imobilizace fotokatalyzátoru na vhodný substrát. [12] [14]

2.3.2 Čištění vzduchu

Vzhledem k faktu, že lidé tráví čím dál více času uvnitř budov, má na jejich zdraví vliv i složení atmosféry, kterou dýchají. Dlouhodobé dýchání zdraví škodlivých látek z ovzduší může mít za následek onemocnění označované jako syndrom nemocných budov (tzv. Sick Building Syndrome), vyznačující se např. špatnému vnímání vůní a chutí, kožní onemocnění nebo podráždění nosu, očí či krku. V extrémních případech může dlouhodobé dýchání polutantů ze vzduchu způsobit až rakovinu. Mezi hlavní polutanty patří oxidy dusíku (NO_x), oxid uhelnatý a látky obsahující alkany, alkeny, aromatické sloučeniny, estery, karboxylové sloučeniny a alkoholy. Koncentraci polutantů vnitřního ovzduší mohou zvyšovat některé kancelářské potřeby (tiskárny, počítače), stavební materiály nebo spotřební výrobky. [15]

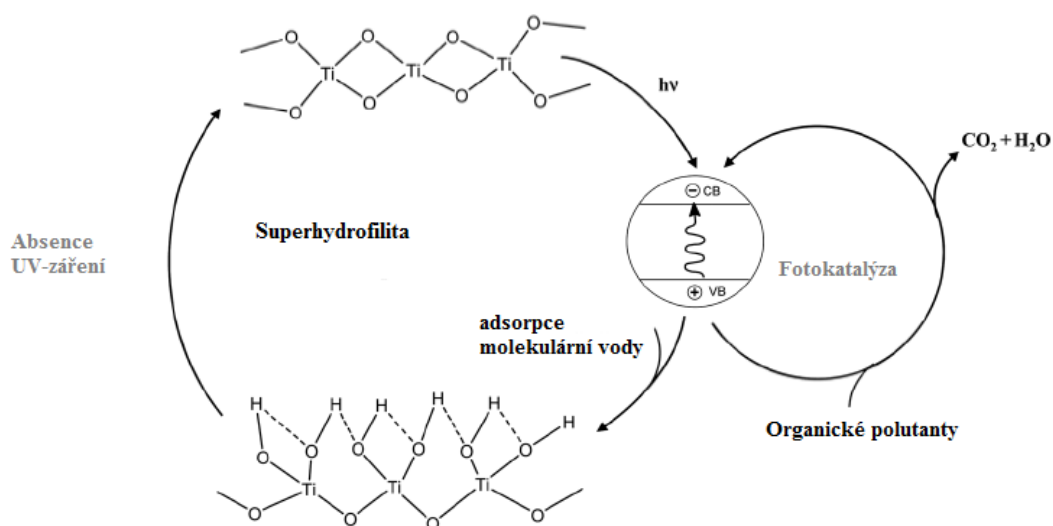
Velkou výhodou čištění vzduchu pomocí fotokatalýzy je, že může probíhat za pokojové teploty a atmosférického tlaku. Naopak nevýhodou je, že fotokatalyzátor TiO_2 potřebuje ke své aktivaci UV-záření, kterého může být uvnitř místnosti nedostatek. Řešením je využití lamp, které emitují světlo o požadované vlnové délce (fluorescenční, UV, LED). Fotokatalytická čistička vzduchu obsahuje fotokatalyzátor uchycen k vhodnému substrátu nebo nosiči, který má dostatečně velký povrch v kontaktu s proudem vzduchu a světelný zdroj. Účinnost čištění vzduchu závisí hlavně na koncentraci polutantu, vlhkosti vzduchu a intenzitě excitujícího záření. [16]

Oxid titaničitý může být používán i k čištění venkovního ovzduší. Venkovní ovzduší znečišťuje hlavně spalování paliv dopravními prostředky a chemický průmysl, přičemž nejvyšší koncentrace škodlivých látek najdeme v dálničních tunelech a na koncích automobilových výfuků. Použití fotokatalyzátoru při čištění venkovního vzduchu předpokládá využití přirozené energie slunečního záření. Práškový fotokatalyzátor by tedy měl být pomocí vhodného pojiva nanesen na vhodný substrát, aby mohl být plně vystaven slunečnímu záření. Odstraňování látek znečišťujících ovzduší však může komplikovat akumulace produktů rozkladu na povrchu fotokatalyzátoru. Pokud jsou znečišťující látky uhlíkaté sloučeniny, budou rozloženy úplně a beze zbytku na oxid uhličitý. Pokud ovšem polutanty obsahují atomy dusíku nebo síry, zůstanou na povrchu jejich produkty degradace ve formě kyseliny dusičné nebo sírové. Při použití fotokatalyzátoru ve venkovním prostředí, mohou být tyto produkty degradace smyty pomocí deště a neutralizovány pomocí vápna nebo jiného vhodného neutralizačního činidla. [12]

2.3.3 Samočistící povrchy

Samočistící povrchy mohou být rozděleny do dvou kategorií, těmi jsou hydrofilní povrchy a hydrofobní povrchy. Samočistící povrchy můžeme nalézt také v přírodě, příkladem mohou být rybí šupiny, motýlí křídla nebo listy a květy lotosu, které se nikdy nezašpiní. Lotos za svou samočistící schopnost vděčí voskovému povrchu, pokrytým hrbolky o velikosti nanometrů. Jeho povrch je příkladem hydrofobního (superhydrofobního) povrchu. Kapky vody do malých hrbolků neproniknou, nesmáčí povrch, zůstávají tedy na povrchu a při stékání z povrchu přitom zachycují i veškeré nečistoty, ty poté i s vodou opouštějí povrch lotosu, který díky tomuto zůstává stále suchý a čistý. Naopak nanokrystalický TiO_2 patří do kategorie hydrofilních (superhydrofilních) povrchů, kdy kapky vody smáčí povrch a vytváří na povrchu vodní film. Díky vodnímu filmu jsou z povrchu smyty všechny nečistoty a na samotném povrchu nezůstávají zaschlé kapky. Rozdíl mezi hydrofobním a superhydrofobním respektive hydrofilním a superhydrofilním povrchem je v kontaktním úhlu smáčení. Hydrofobní povrchy mají kontaktní úhel větší než 90° , kdežto za superhydrofobní povrch je považován povrch s kontaktním úhlem větším než 150° . Naopak hydrofilní povrchy mají kontaktní úhel menší než 90° a za superhydrofilní povrchy jsou považovány povrchy s kontaktním úhlem menším než 10° . [17]

Povrchy pokryté oxidem titaničitým vykazují tzv. fotoindukovanou změnu hydrofility, ta spočívá v tom, že před ozářením mají kapky vody na povrchu TiO_2 kontaktní úhel s hodnotou několik desítek stupňů, při ozařování UV-zářením se postupně kontaktní úhel zmenšuje a na povrchu TiO_2 se tvoří vodní film, po určité době klesne kontaktní úhel téměř k 0° . Schéma průběhu fotoindukované hydrofility je na Obr. 3. Ozařované povrchy TiO_2 jsou využívány také jako nemlžící se zrcadla, jelikož se na nich netvoří ani mikroskopické kapičky vodní páry. Proces fotoindukované změny hydrofility je reverzibilní, po ukončení ozařování se na povrchu opět mohou tvořit kapky vody. Navržených mechanismů fotoindukované hydrofility je několik, mezi nejoblíbenější patří mechanismus generace kyslíkových vakancí. Mechanismus generace kyslíkových vakancí spočívá v tom, že po ozáření UV-zářením vznikají elektrony a kladně nabitě díry. Elektrony redukují Ti^{4+} na Ti^{3+} a ze struktury se začne uvolňovat kyslík, tím vznikají na povrchu kyslíkové vakance, které zvyšují afinitu vody k povrchu a povrch se tak stává superhydrofilním. [18]



Obr. 3: Schéma průběhu procesu fotoindukované hydrofility. Pokud je na povrchu přítomná organická nečistota, je pomocí fotokatalýzy degradována. Zároveň jsou na povrchu TiO_2 po ozáření UV zářením absorbovány molekuly vody a povrch se tak stává superhydrofilním [18]

2.3.4 Senzory

Oxid titaničitý je díky své chemické a termální stabilitě, relativně vysoké vodivosti a biokompatibilitě, jedním z nadějných materiálů pro senzory (hlavně jako senzory plynů) a biosenzory. Kromě TiO_2 jsou pro senzory používány i další polovodičové oxidy kovů (např. ZnO , CuO , SnO_2 , WO_3 , atd.) Elektrochemické biosenzory nacházejí aplikace v oblastech bezpečnosti potravin, monitorování životního prostředí, diagnostice, dávkování léčiv, atd. Oxid titaničitý může být součástí senzorů a biosenzorů v různých formách. Nejčastěji se můžeme setkat s nanovláknem, nanotrubičkou a mřížkou nanotrubiček, nanopásky, nanodestičkou, sol-gelovými matricemi a dalšími. Pro vylepšení některých vlastností, může být TiO_2 v senzorech dopován dalšími prvky, jako např. křemíkem, uhlíkem, platinou, paladiem, zlatem, atd. V biosenzorech je TiO_2 schopen detekovat např. nádorové markery, H_2O_2 a glukózu. V senzorech plynů může být TiO_2 využíván pro detekci vlhkosti, ethanolu, O_2 , H_2S , CO , CO_2 , NH_3 , NO_2 , H_2 a mnohých dalších. [19] [20]

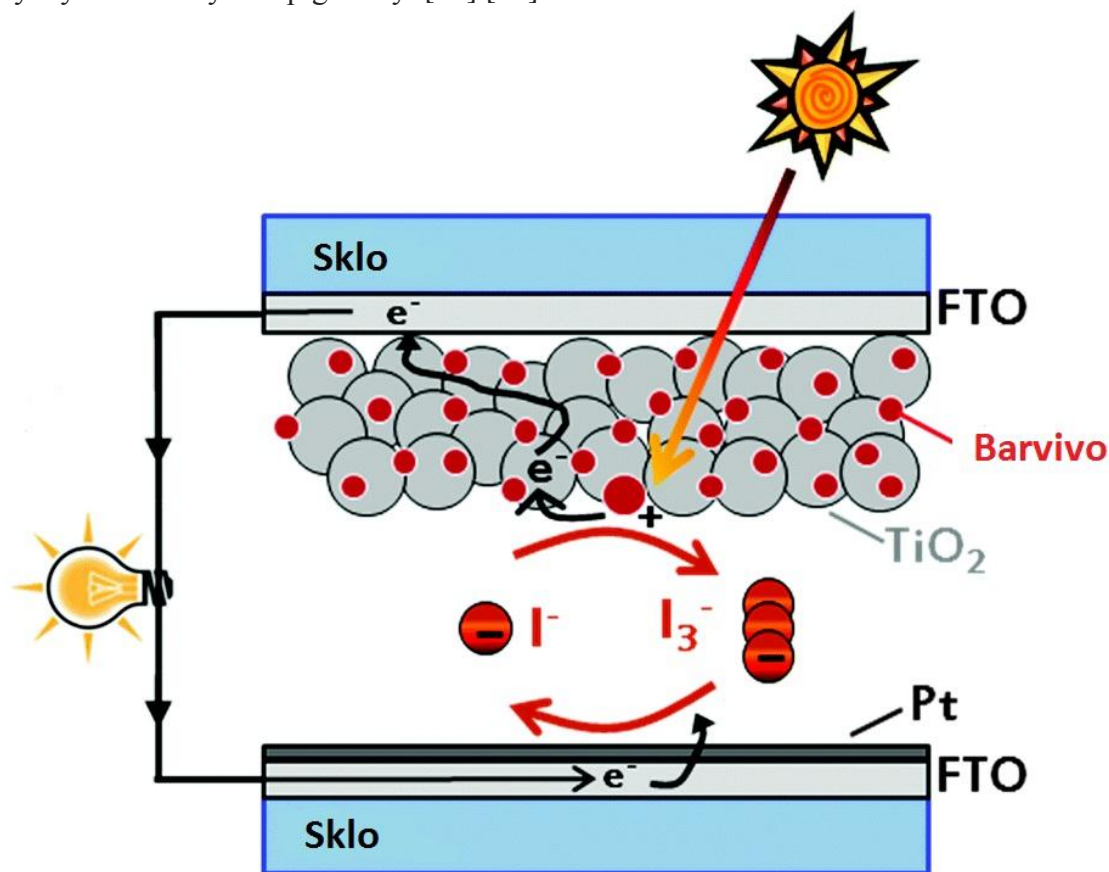
Senzory plynů fungují na principu změny elektrického odporu porézního tenkého filmu TiO_2 po adsorpci molekul plynu na povrch. Nejdůležitějšími vlastnostmi senzorů jsou jejich selektivita, citlivost a rychlost odezvy. [21]

2.3.5 Solární články

Hlavními zdroji energie pro světovou populaci byla doposud fosilní paliva (ropa, zemní plyn, uhlí). Jedná se však o neobnovitelný zdroj a jeho zásoba by mohla být brzy vyčerpána, proto je snaha fosilní paliva nahradit obnovitelnými zdroji, mezi které patří např. větrná, vodní, geotermální nebo solární energie. Solární záření je volným zdrojem energie, který je zdarma a neustále k dispozici. Během pouhých 90 minut záření na povrch Země je možné dosáhnout odpovídajícímu množství energie, kterou lidstvo spotřebuje za celý rok. Problémem je ovšem účinnost a cena zařízení pro konverzi slunečního záření na elektřinu nebo teplo. Vědci během vývoje vyvinuli několik generací solárních článků. První generace solárních článků se skládala z monokrystalického křemíku, druhou generací byly články z tenkých vrstev amorfního

křemíku nebo směsí polovodičů (např. telurid kadmia – CdTe nebo selenid mědi, india a galia – CIGS). Za třetí generací solárních článků jsou považovány barvivem senzitivované solární články (DSSC – Dye Sensitized Solar Cells), také známy jako Grätzelovy solární články (podle Michaela Grätzla, který je v roce 1991 poprvé vyrobil). Schematicky je DSSC článek znázorněn na Obr. 4.

DSSC články jsou složeny z průsvitné anody, pokryté vrstvou polovodiče (nanokrystalický TiO_2) s barvivem zvyšující citlivost, katody (obvykle z vodivého skla – FTO nebo ITO, pokrytého vrstvou platiny) a elektrolytu (nejčastěji roztok $\text{I}_2\text{--I}^-/\text{I}_3^-$). Barvivo absorbuje sluneční záření a tím zvyšuje vodivost článku, mělo by obsahovat karboxylové a hydroxylové funkční skupiny, mít absorpční maximum od viditelného k blízké infračervené oblasti spektra a nemělo by se rychle degradovat. Barviva mohou být syntetická (komplexy kovů, organické sloučeniny) nebo přírodní (extrahovány z květů, kořenů, listů, plodů). K hojně používaným syntetickým barvivům patří organokovové sloučeniny ruthenia, k přírodním barvivům např. karotenoidy, antokyany či chlorofylové pigmenty. [22] [23]



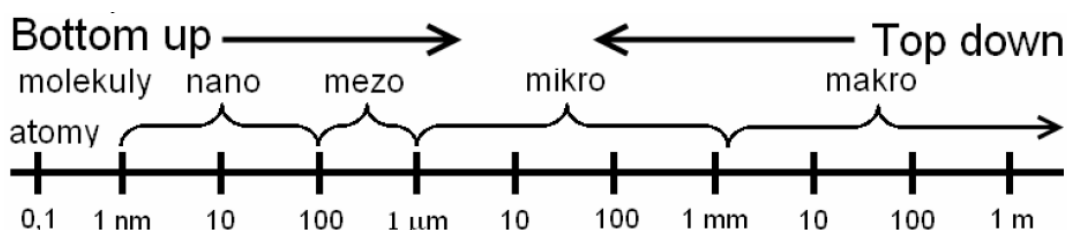
Obr. 4: Schéma zapojení komponent a principu funkce DSSC článku [24]

Princip je založen na absorpci slunečního záření barvivem, elektrony jsou excitovány z nejvyššího obsazeného molekulového orbitalu (HOMO – Highest Occupied Molecular Orbital) do nejnižšího neobsazeného molekulového orbitalu (LUMO – Lowest Unoccupied Molecular Orbital), barvivo tedy dosáhne excitovaného stavu. Elektrony jsou okamžitě injektovány do vodivostního pásu polovodiče a jsou pomocí difúze transportovány skrz TiO_2 vrstvu k anodě, poté elektrony putují pomocí obvodu k protielektrodě. Některé elektrony mohou rekombinovat s excitovaným barvivem nebo trijodidem (I_3^-) v elektrolytu. Potlačení

této rekombinace vede ke zvýšení účinnosti článku. Excitované barvivo se poté, díky elektronu přijatému z jodidu (I^-) v elektrolytu, vrací do základního stavu, to vede k regeneraci barviva a k oxidaci jodidu na trijodid v elektrolytu. Trijodid se stává nosičem pozitivního náboje a difunduje ke katodě, jodid je nosičem záporného náboje a putuje k anodě. Na povrchu platinové katody přijímá trijodid elektrony a redukuje se zpět na jodid. Dochází tedy k současné regeneraci elektrolytu i barviva. Rozdíl mezi Fermiho hladinou polovodiče a redoxním potenciálem elektrolytu poté určuje velikost elektrického napětí generovaného solárním článkem. Účinnost DSSC článků se pohybuje kolem 7–12 %. [25]

2.4 Příprava nanočástic

Obecně jde za nanomateriály označit takové materiály, které mají alespoň jeden rozměr v intervalu velikostí 1–100 nm, využívají fyzikálních nebo chemických vlastností na úrovni atomů a molekul, takže mají neobvyklé charakteristiky v porovnání se stejným materiálem, který nemá nanorozměry a mohou být kombinovány tak, aby vytvářely větší celky s důsledky makrosvětla. Tuto definici splňuje obrovské množství různých materiálů a existuje řada způsobů jejich přípravy. Na Obr. 5 je rozměrová škála a jsou zde znázorněny směry základních dvou přístupů přípravy nanostruktur.



Obr. 5: Rozměrová škála a směry přístupů přípravy nanoobjektů bottom-up a top-down [26]

Základním parametrem pro třídění různých typů nanomateriálů je počet souřadnic, ve kterých daná struktura splňuje interval rozměrů 1–100 nm. Dělení je následující:

- 0D objekty – mají nanorozměry ve všech třech souřadných osách, obecně jde o nanočástice, kvantové tečky
- 1D objekty – mají nanorozměry ve dvou souřadných osách, příkladem těchto struktur jsou nanovlákna, nanopásky, nanotyče, nanodráty, atd.
- 2D objekty – mají nanorozměry pouze v jedné souřadné ose, příkladem mohou být nanodesky, tenké vrstvy, deskovité nanokrystaly, atd.
- 3D objekty – vytváření speciálních prostorových struktur (nanoklastry, nanotekutiny, nanokompozity, biomateriály, atd.) [26]

2.4.1 Bottom-up přístup

Jde o přístup „zdola nahoru“, při kterém jsou připravovány větší celky z malých stavebních bloků (většinou atomů a reaktivních malých molekul). Jde o historicky starší přístup a bývá označován jako chemický přístup. Řada chemických metod přípravy je založena na redukčních nebo oxidačních chemických reakcích v kapalných, plynných nebo pevných fázích. Příklady chemických metod mohou být např. syntéza v plynné fázi (Gas Phase Synthesis), sol-gel proces, redukce solí přechodných kovů či organokovových komplexů

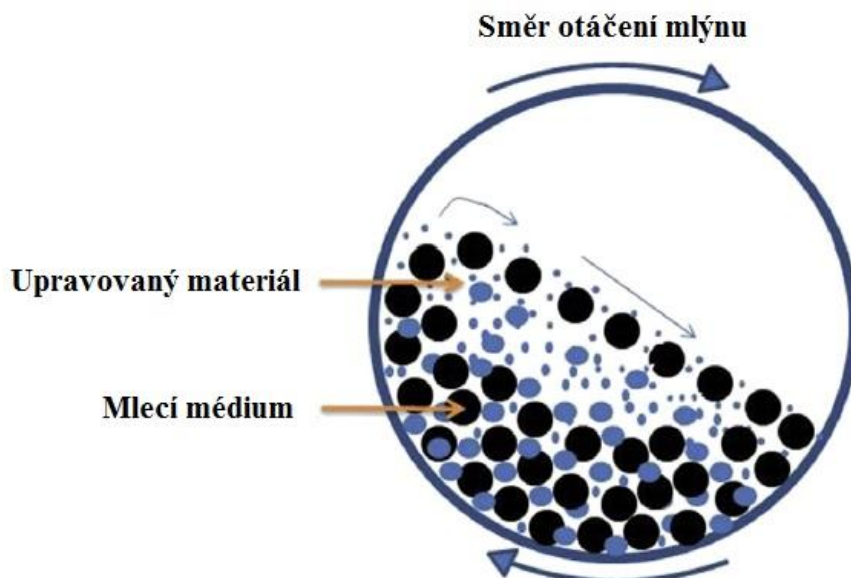
vhodnými redukčními činidly (např. NaBH_4 , LiAlH_4 , hydrochinon, kyselina askorbová, soli kyseliny šťavelové, hydrazin a další), pyrolýza aerosolů, hydrotermální syntéza, syntézy v micelách, atd. Přístup bottom-up také často využívá supramolekulární chemie a samouspořádajících se (self-assembly) struktur. Metody syntézy zdola nahoru jsou využívány častěji a mají oproti přístupu shora dolů velkou výhodu v tom, že jde lépe řídit velikost připravovaných částic a vytvořené systémy jsou více monodisperzní (všechny částice mají stejnou velikost), naopak nevýhodou syntéz zdola nahoru je bezpochyby její vysoká cena a poměrně malé výtěžky (řádově v gramech). [26] [27]

2.4.2 Top-down přístup

Jde o přístup „shora dolů“, při kterém jsou připravovány menší celky z velkých útvarů (z agregátů v disperzích nebo drcením/mletím pevného materiálu). Bývá označován jako fyzikální přístup, jelikož obvykle využívá mechanického rozbíjení částic. Fyzikální metody obvykle vedou k přípravě polydisperzních systémů (částice mají různé velikosti) a nejsou reprodukovatelné. Nejčastějším a komerčně nejvyužívanějším příkladem metody shora dolů je vytváření nanočástic drcením materiálu v kulových mlýnech, kdy je makroskopický materiál rozbíjen na menší částice stejného složení. Tímto způsobem je možné připravit nanočástice v průmyslovém množství o velikostech 10 nm pro materiály s vysokou teplotou tání a částice o velikostech desítek nm pro materiály s nižší teplotou tání (cca 1000 °C). Mezi další fyzikální metody patří např. odpařování, litografické techniky, laserová ablace, kavitační rozemílání, elektroexploze či elektro nebo plazma rozprašování. [26] [27]

2.4.3 Kulové mletí

Mletí je proces, při kterém se částice pevných surovin zmenšují na potřebnou velikost, která je nejvhodnější pro zvolenou aplikaci, v praxi se také můžeme setkat s označením jako mechanické rozpojování. Drcení a mletí patří k nejdůležitějším pochodům při úpravě rud, uhlí a dalších nerostných surovin, nachází uplatnění hlavně v cementářství, výrobě stavebních hmot, chemickém a keramickém průmyslu a dalších průmyslových odvětvích. Mletí může probíhat v kapalině nebo za sucha. Suché mletí je používáno v případech, kdy by materiál po přidavku kapaliny měnil některé své vlastnosti. Mokré mletí bývá využíváno v procesech, při kterých je zpracováván materiál vyžadován ve formě kalu nebo tam, kde by byl potřebný přídavek kapaliny v dalším zpracování. Výhodou mokrého mletí je, že bývá více efektivní a jedná se o bezprašný proces.



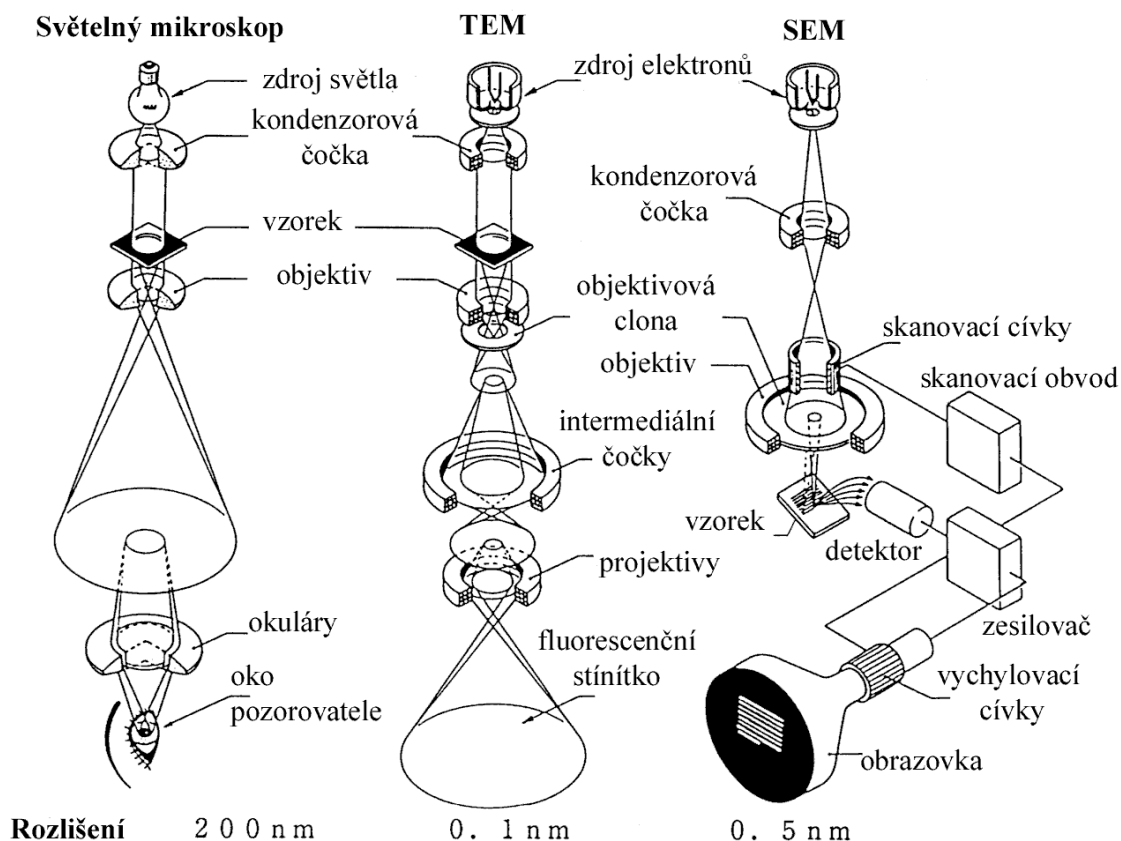
Obr. 6: Schéma průběhu procesu kulového mletí v kulovém mlýnu [28]

Existuje několik typů mletí a mlýnů, mezi nejvyužívanější patří kulové mletí v kulových mlýnech. Kulový mlýn je naplněný mlecím médiem, které má nejčastěji tvar koulí, ale může mít i tvar válečků, krychliček, atd. Mlecí koule mohou být vyrobeny z různých materiálů, přičemž zvolený materiál má velký vliv na jejich životnost, nejčastěji se můžeme setkat s koulemi skleněnými, keramickými, ocelovými nebo koulemi z karbidu wolframu a kobaltu. Průměr mlecích koulí závisí na velikosti zrn a tvrdosti výchozího materiálu, platí, že čím větší je průměr zrn a tvrdší materiál, tím větší musí být průměr mlecích koulí. Základním princip kulového mletí spočívá v otáčení kulového mlýna, kdy jsou mlecí koule unášeny vzhůru a po dosažení určité výšky začínají padat, při jejich dopadu je rozmělněván upravovaný materiál. Mlýn se musí otáčet takovou obvodovou rychlostí, aby byly mlecí koule vynášeny dostatečně vysoko. Schematicky je proces popsán na Obr. 6. V praxi se můžeme setkat se třemi hlavními typy kulových mlýnů, lišící se svým tvarem, velikostí průměru a způsobem, jak se z nich vynáší materiál, jsou to mlýny bubnové, kuželové a troubové. [29]

2.5 Teoretické základy použitých analytických metod

2.5.1 Rastrovací elektronový mikroskop

Světelné mikroskopy využívají pro zobrazování elektromagnetické vlny, elektronové mikroskopy využívají elektrony. K technikám využívající elektrony patří transmisní elektronová mikroskopie (TEM z anglického Transmission Electron Microscopy), vhodná k pozorování vnitřních struktur, a rastrovací, také známá jako skenovací nebo řádkovací mikroskopie (SEM z anglického Scanning Electron Microscopy), vhodná k zobrazování povrchů. Elektronová mikroskopie poskytuje o několik řádů lepší rozlišení než mikroskopie světelná a je schopna zobrazit předměty o velikosti několika jednotek nanometrů. Porovnání konstrukcí jednotlivých mikroskopů je na Obr. 7. [30]



Obr. 7: Srovnání konstrukcí světelného, transmisního a rastrovacího mikroskopu [31]

Rozlišení mikroskopu není dáno zvětšením elektronových čoček mikroskopu, ale schopností soustředit svazek na co nejmenší plochu, která je posléze posouvána po povrchu vzorku pomocí vychylovacích cívek. Vnitřní prostor mikroskopu, ve kterém se pohybují elektrony, musí být vakuovaný, aby nedocházelo k náhodným srážkám urychlených primárních elektronů s molekulami vzduchu, které by vedly ke změnám směru pohybu. Zdrojem elektronů je elektronová tryska (nebo elektronové dělo), ta může být složena z různých materiálů (nejčastěji jde o wolframové vlákno nebo hexaborid lanthanu – LaB_6) a k uvolňování elektronů mohou být použity tři druhy emise:

1. **Sekundární emise** – studené kovové vlákno (katoda) je bombardováno urychlenými ionty, které nárazem vyrážejí elektrony z povrchu katody.
2. **Termoemise** – zahříváním katody zvyšujeme její vnitřní energii a až překročí teplota katody jistou mezní teplotu, dochází k uvolňování elektronů z jejího povrchu.
3. **Autoemise** – naproti katodě (ve tvaru hrotu) umístíme elektrodu s vysokým kladným napětím, čímž vzniká silné elektrické pole, které je schopné vytrhávat velké množství elektronů z povrchu katody.

Sekundární emise je nejstarší technikou a dnes se již téměř nevyužívá, nejvyužívanějším postupem je termoemise. Vzniklé (primární) elektrony poté dopadají na vzorek a pod povrchem vzorku se primární elektrony začnou náhodně a chaoticky pohybovat, což je dáno pružnými i nepružnými srážkami primárních elektronů s atomy vzorku. Při svém chaotickém pohybu mohou generovat další signály (sekundární elektrony, Augerovy elektrony nebo rentgenové

záření). K vyhodnocení a detekci se pak využívají různé techniky měření primárních i sekundárních odražených a rozptýlených elektronů pomocí BSE (Back-Scattered Electrons), EBSD (Electron Backscatter Diffraction) nebo analýzy rentgenového záření metodami EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), WDS (Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy). [26] [30]

Energiově disperzní spektroskopie (EDS) funguje na principu měření energie rentgenového záření, vyvolaného dopadem primárních elektronů na valenční elektrony vzorku. Při této interakci může být některý elektron z vnitřní slupky atomu vzorku a dochází k jeho excitaci. Při deexcitaci dochází k přeskoku elektronu z některé z energeticky vyšších hladin na místo s chybějícím elektronem. Tento přeskok je doprovázen vyzářením kvanta elektromagnetického záření o energii přesně určené rozdílem energetických hladin, což umožňuje prvkovou analýzu vzorku. Vlnově disperzní spektrometr (WDS) funguje na principu určení charakteristické vlnové délky rentgenového záření (vzniklého stejně jako v případě EDS) na různých krystalech, při dodržení Braggova zákona. [32]

Poměrně oblíbenou variací SEM je tzv. environmentální skenovací mikroskopie (eSEM), která na rozdíl od klasického SEM nevyžaduje tak vysoké vakuum a umožňuje tak přítomnost plynu v komoře se vzorkem. Tato technika dovoluje analyzovat hydratované vzorky (především rostlinného nebo živočišného původu) v jejich přirozeném stavu, bez nutnosti složitých úprav. Díky přítomnosti vodní páry v komoře se vzorkem, dochází k ionizačním srážkám elektronů s atomy a molekulami plynů v okolí vzorku a vzniklé kladně nabitě ionty neutralizují všechny náboje, které by na povrchu vznikly po dopadu elektronů. Odpadá tak nutnost nanesení tenké vodivé vrstvy kovu na nevodivý vzorek. [33]

2.5.2 Profilometrie

Profilometrie je technika používaná ke zkoumání topografie a morfologie tenkých vrstev. Je využívána hlavně pro zjištění tloušťky nanesené vrstvy a její drsnosti. Všechny profilometry jsou složeny z alespoň dvou částí – detektoru a plošiny se vzorkem. Během měření se může pohybovat detektor, plošina se vzorkem nebo obojí zároveň. Existují dva druhy profilometrů: hrotový (kontaktní, mechanický) a optický.

Hrotové profilometry používají při měření sondu (hrot z velmi tvrdého materiálu, např. diamantu), který je přímo ve styku s analyzovaným povrchem a pohybuje se po něm. Rameno, na kterém je hrot, se pohybuje směrem nahoru a dolů (po ose z). Hrot snímá prohlubně či výstupky na měřeném povrchu a z pohybů ramena po ose z, je možné rekonstruovat profil povrchu pomocí vhodného softwaru. Tato metoda je velmi citlivá, avšak oproti optické profilometrii mnohem pomalejší. Tuto techniku je možné využít i pro měkké povrchy, ale pro ty může být destruktivní a částice povrchu mohou ulpívat na hrotu. Hrot se musí poměrně často vyměňovat a následně kalibrovat. Velikost a tvar hrotu ovlivňují rozlišení profilometru.

Optická profilometrie je novější technologií a využívá paprsků světla, což lze provést několika způsoby. Tato technika je rychlejší, než hrotová, bezkontaktní a zcela nedestruktivní, pro všechny povrchy, které nejsou citlivé na světlo. Klíčovým prvkem této techniky je způsob usměrňování světla na vzorek, který chceme pomocí vhodného softwaru zobrazit ve 3D.

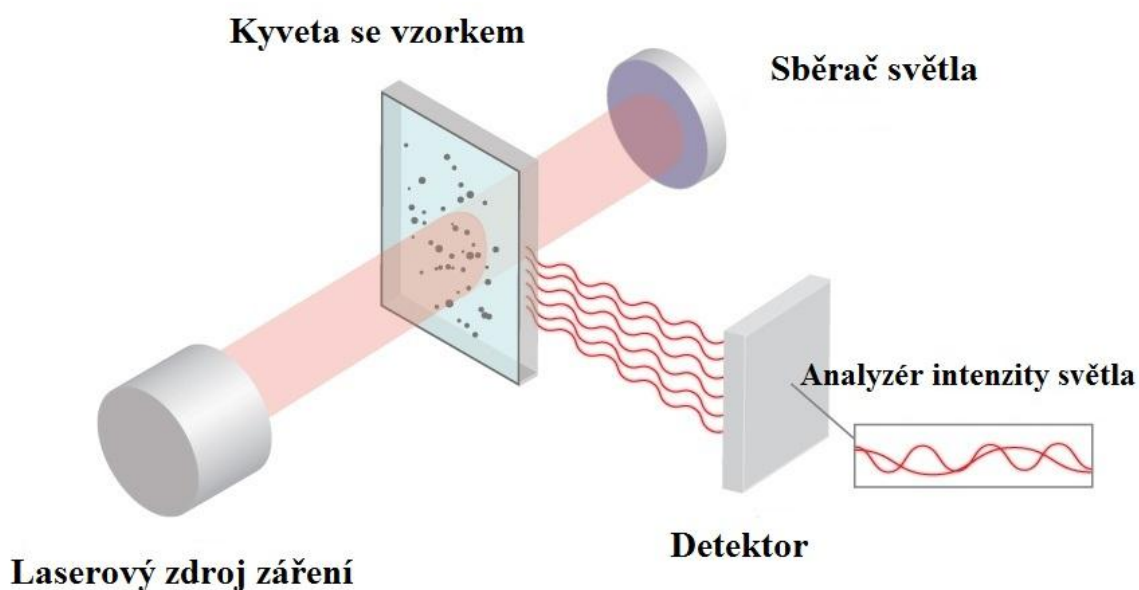
Většinou se využívá interference světla pomocí konfokální clony, zaostření a fázové detekce. Interferenční obrazec je poté v počítači převeden na 3D záznam snímaného povrchu. [34]

2.5.3 Dynamický rozptyl světla

Dynamický rozptyl světla (Dynamic Light Scattering), také známý jako fotonová korelační spektroskopie (Photon Correlation Spectroscopy) nebo kvazielastický rozptyl světla (Quasielastic Light Scattering), je dnes již rutinní analytickou metodou měření difuzního koeficientu a velikosti částic. Techniku dynamického rozptylu světla je možné použít pro široké spektrum velikostí částic od několika nanometrů po mikrometry. Zdrojem záření je laserový paprsek, který dopadá na kyvetu se vzorkem (ve formě suspenze, roztoku polymerů, gelu, atd). Schematické znázornění měřicí aparatury je na Obr. 8.

Částice se v kyvetě pohybují Brownovým pohybem, přičemž malé částice se pohybují rychleji než ty velké. V důsledku pohybu částic, dochází k frekvenčnímu posunu rozptylujícího se světla a dopadajícího světla, díky Dopplerovu efektu. Posun ($\Delta\omega$) je dán rovnicí (7), kde \vec{q} je rozptylový vektor a \vec{u} je rychlost částice. [35]

$$\Delta\omega = \vec{q} \cdot \vec{u} \quad (7)$$



Obr. 8: Schéma experimentálního uspořádání při měření dynamického rozptylu světla (DLS) [36]

Částice menší, než vlnová délka excitujícího záření zdroje, rozptylují záření ve všech směrech (Rayleighův rozptyl) a dochází ke konstruktivní či destruktivní interferenci rozptýleného záření, to způsobuje kolísání intenzity rozptýleného záření v čase. Metoda DLS je založena právě na sledování fluktuace této intenzity rozptýleného záření v čase. [37] Detektor porovnává pozice částic v čase. Po dopadu rozptýleného světla na detektor je pomocí digitálního korelátoru vypočítána autokorelační funkce (viz rovnice (8)).

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(0)I(\tau) \rangle}{\langle I \rangle^2} \quad (8)$$

Kde I je intenzita rozptýleného záření a τ je doba zpoždění. Často lze tuto rovnici vyjádřit pomocí autokorelační funkce elektrického pole ($g^{(1)}$) ze Siegertova vztahu (9).

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + \beta [g^{(1)}(\tau)]^2 \quad (9)$$

Symbol β označuje koherenční faktor daný poměrem plochy detektoru ke koherenční oblasti rozptýleného světla. Obvykle bývá považován za neznámý parametr a posléze je fitován do analyzovaných dat.

$$g^{(1)}(\tau) = \exp(-\Gamma\tau) \quad (10)$$

Parametr Γ je dán rovnicí (11).

$$\Gamma = D \vec{q}^2 \quad (11)$$

Z autokorelační funkce je následně stanoven difuzní koeficient. Pokud jsou všechny částice v systému přibližně stejně velké (monodisperzní soustava), spojením Einsteinovy rovnice (12) a Stokesovy rovnice (13) lze následně pro částice kulového tvaru vypočítat velikost (hydrodynamický poloměr) částic

$$D = \frac{k_B \cdot T}{f} \quad (12)$$

$$f = 6\pi\eta_0 R_H \quad (13)$$

Kde k_B je Boltzmanova konstanta, T je termodynamická teplota, f je frikční koeficient, η_0 je dynamická viskozita rozpouštědla a R_H je hydrodynamický poloměr částice. [38] Pokud jsou v systému různě velké částice (polydisperzní systém), každá velikost částic ovlivňuje autokorelační funkci a pro výpočty je využíváno tzv. Laplaceovy transformace. [39]

2.5.4 Optické vlastnosti (integrační koule)

Integrační koule (také známá pod názvy Ulbrichtova koule, kulový integrátor nebo fotometrický integrátor) je jednoduché zařízení pro měření optického záření, jehož úkolem je prostorová integrace zářivého toku. Integrační koule se skládá z kulovité dutiny, pokryté bílou difuzní odrazivou vrstvou a několika malých otvorů (vstupního, výstupního a otvoru na detektor). Paprsky dopadající na kterékoli místo uvnitř integrační koule, jsou rovnoměrně rozptýleny do všech směrů, nezáleží tedy, z jakého směru dopadá světelný paprsek zdroje. Pomocí této techniky mohou být analyzovány povrchy, které difuzně rozptylují dopadající záření, měří se průměrná difuzní odrazivost (reflektance) povrchů, ze všech úhlů ozařování a pozorování. Radiometrickou veličinou, nejlépe charakterizující světlo vyzařované povrchem, je zář, definovaná jako rovnice (14).

$$L_e = \frac{\Phi_i \cdot \rho}{\pi \cdot A} \quad (14)$$

Kde L_e je zář (s jednotkou $\text{W m}^{-2} \text{sr}^{-1}$), Φ_i je zářivý tok zdroje, ρ je odrazivost (reflektance), A je ozařovaná plocha povrchu a π je prostorový úhel. Pro integrační kouli musí rovnice zohledňovat také mnohonásobný odraz záření od povrchu a také ztráty kvůli otevřeným otvorům. Obecně je celková zář integrační koule závislá na průměru integrační koule, odrazivosti (reflektanci) a velikosti otvorů, přičemž čím je větší průměr integrační koule, tím je menší její výsledná zář. [40] [41] [42] Měření na integrační kouli bylo v této práci použito pro stanovení celkové a difúzní transmitance.

2.5.5 Adsorpční izoterma BET

Adsorpce je charakterizována vzájemnou závislostí adsorbovaného množství, teploty a rovnovážného tlaku adsorbujícího se plynu. Podle povahy sil, které váží adsorbát k adsorbentu rozlišujeme dva druhy adsorpce – fyzikální (působení van der Waalsových sil) a chemickou (chemická vazba). Nejčastěji se měří adsorpční izotermy, kdy se při konstantní teplotě měří rovnovážný tlak plynu a adsorbované množství. Izoterma BET je využívána pro vyjádření vícevrstvé fyzikální adsorpce, vznikla rozšířením Langmuirovy izotermy (ta platí pouze pro monovrstvu plynu na tuhém adsorbentu), za předpokladu, že na první adsorbované vrstvě molekul se vytvářejí další vrstvy, vlivem mezimolekulárních sil mezi již adsorbovanými molekulami a molekulami plynu. Další vrstvy nejsou již vázány adsorpčními silami, ale silami kondenzačními mezi první vrstvou adsorbovaných molekul a molekulami plynu, což je možné pouze pod kritickou teplotou adsorbátu. Brunauer, Emmet a Teller (od toho název BET) odvodili rovnici (15) pro neomezený počet adsorpčních vrstev, která je známá jako izoterma BET.

$$a = a_m \cdot \frac{C \cdot p_{rel}}{(1 - p_{rel}) \cdot [1 + (C - 1) \cdot (p_{rel})]} \quad (15)$$

Kde a je adsorbované množství, a_m je množství plynu adsorbované na jednotkové hmotnosti adsorbátu, v případě, pokud byl povrch pokryt úplnou monomolekulární vrstvou, p_{rel} je relativní tlak, tj. p/p_0 – poměr rovnovážného tlaku k tenzi nasycené páry adsorbátu při dané teplotě a C je tzv. BET konstanta. Konstanta C je charakterizována vztahem (16).

$$C = \exp\left(-\frac{q_a - q_k}{RT}\right) \quad (16)$$

Kde q_a je adsorpční teplo, q_k je kondenzační teplo, R je univerzální plynová konstanta a T je termodynamická teplota. Pokud je $C < 1$, pak nejprve proběhne adsorpce na první vrstvě a pak teprve k adsorpci na druhé a dalších vrstvách. Pokud je $C > 1$, nevytváří se nejprve monovrstva, ale vícevrstvé ostrůvky.

Pro mikroporézní materiály (částice s průměrem menším než 2 nm) byl v původní teorii opraven jeden z předpokladů, a to předpoklad, že počet vrstev, které se mohou adsorbovat na jedné straně póru, aniž dojde k setkání s vrstvami adsorbovanými na protilehlé stěně, není

omezený, ale může dosahovat pouze konečného čísla n_a . Rovnice (17) platí pro omezený počet vrstev.

$$a = a_m \cdot \frac{C \cdot p_{rel}}{(1 - p_{rel})} \cdot \frac{[1 - (n_a + 1) \cdot p_{rel}^{n_a} + n \cdot p_{rel}^{n_a+1}]}{[1 + (C - 1) \cdot p_{rel} - C \cdot p_{rel}^{n_a+1}]} \quad (17)$$

Kde n_a je počet vrstev. Pro $n_a = 1$ přechází rovnice na Langmuirovu izotermu a pro $n_a \rightarrow \infty$ na BET izotermu pro neomezený počet vrstev (viz rovnice (15)). [43] [44]

2.5.6 Spektroskopická elipsometrie

Spektroskopická elipsometrie je citlivou, nedestruktivní a neinvazivní optickou technikou, která nachází široké uplatnění v charakterizaci polovodičů a tenkých vrstev, zejména v oblastech mikroelektroniky, optoelektroniky fotovoltiky, biotechnologie, atd. Pomocí této optické techniky jsou nejčastěji stanoveny optické konstanty (index lomu a extinkční koeficient) a tloušťka tenké vrstvy. [45]

Klíčové aspekty pro spolehlivou materiálovou charakteristiku jsou dány volbou podmínek měření, přesnosti měření, definicí modelu a citlivostí na parametry. Spektroskopická elipsometrie je založena na měření změn v polarizaci elektromagnetických vln po interakci se zkoumaným materiálem. Jde o nepřímou metodu, jelikož jsou informace o fyzikálních vlastnostech vzorku získány pomocí modelů. Nejprve polarizátor lineárně polarizuje elektromagnetické záření vycházející ze zdroje záření, lineárně polarizované světlo dopadá na povrch vzorku a odráží se od něj, odražené světlo prochází kompenzátozem a přes další polarizátor (analyzátor), dopadá na detektor. Záření odražené od vzorku je elipticky polarizované (od toho název elipsometrie) a odráží se pod úhlem θ , přičemž úhel dopadu se rovná úhlu odrazu. Zaznamenávají se dva parametry, tzv. elipsometrické úhly Ψ a Δ , kde Ψ představuje poměr amplitudy a Δ rozdíl fáze světelných vln mezi p- a s- polarizovaným světlem. Tyto úhly jsou definované pomocí rovnic (18) a (19).

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad (18)$$

$$\Delta = \delta_p - \delta_s \quad (19)$$

Symbol ρ označuje komplexní odrazivost, r_p a r_s jsou Fresnelovy koeficienty, které jsou obecně komplexní čísla, δ_p a δ_s jsou fázové rozdíly jednotlivých složek. Standardní elipsometrie se obvykle využívá pro charakterizaci opticky izotropních materiálů, pro anizotropní materiály mohou být použity některé pokročilejší techniky (např. Muellerova elipsometrie). Matematický popis parametrů elipsometrie je poměrně složitý a lze jej najít v literatuře. [46] [47] [48]

2.5.7 Voltametrie a chronoamperometrie

Oxid titaničitý je polovodič typu N (elektrony jsou hlavními nosiči náboje) a imobilizovaný na elektricky vodivém substrátu může být považován za elektrodu (fotoanodu), proto může být charakterizován pomocí elektroanalytických metod. Voltametrie je metodou spočívající v měření závislosti proudu na potenciálu pracovní elektrody ponořené v elektrolytu. Metoda

je odvozená od polarografie a probíhá na nertuřových elektrodách. Nejčastější konfigurací bývá tzv. tříelektrodový systém, složený z pracovní, pomocné a referenční elektrody, často se ale můžeme setkat i s dvuelektrodovým zapojením (pracovní a referenční elektroda). Pracovní elektroda je polarizovatelná (potenciál se mění s protékajícím proudem), kdežto referenční elektroda je nepolarizovatelná a její potenciál se v průběhu experimentu nemění. Veškeré změny se tedy projeví pouze na pracovní elektrodě. Pokud vložené napětí překročí tzv. rozkladné napětí, začne mezi pracovní a referenční elektrodou procházet elektrický proud. V případě polovodiče typu N v elektrolytu, se vytváří gradient elektrochemického potenciálu a kladně nabitě díry (h^+) putují k rozhraní polovodiče a elektrolytu, po vložení dostatečně velkého potenciálu z vnějšího zdroje, lze tento gradient zvýšit tak, že dojde k úplnému rozdělení nosičů náboje (děr a elektronů) a nastane tzv. stav vyčerpání. Elektrony putují opačným směrem než díry, tedy dovnitř částice. Redukce nebo oxidace látek na povrchu polovodiče vede k difúzi dalších látek k povrchu a generování proudu. Kromě difúze, může docházet k hmotnostnímu toku také díky migraci nabitých iontů v elektrickém poli nebo díky konvekci. Křivka, charakterizující závislost generovaného proudu na vloženém potenciálu, se nazývá voltamogram. [49] [50] [51] [52]

Jedním z mnoha druhů voltametrie je cyklická voltametrie, která je charakterizována plynulým nárůstem potenciálu pracovní elektrody z počáteční, do konečné hodnoty a poté zpět do výchozího bodu. Vznikne tak cyklický voltamogram, který vykazuje hysterezi. Klíčovým rysem cyklické voltametrie je možnost při zpětném scanu reoxidovat či opět zredukovat produkt vzniklý při dopředném scanu. Pokud je metoda nastavena jen na polovinu cyklu (pouze od počáteční do konečné hodnoty) jedná se o tzv. linear sweep voltametrii (LSV). Z cyklické voltametrie je možné získat např. informace o kinetice přenosu náboje nebo mechanismu elektrodového děje. [53] [54]

Chronoamperometrie je elektroanalytickou metodou, při které udržujeme v systému konstantní vkládané napětí. Jedná se o speciální případ voltametrie, proto jde pro chronoamperometrii využít stejnou aparaturu. Pomocí této metody měříme proud (od toho „amperometrie“) v závislosti na čase (od toho „chrono“). Vkládané napětí je zpravidla volené tak, aby pracovní elektrodou procházel limitní proud. [50] [53] Střídáním UV-záření a tmy zjistíme, jak rychle proud nabíhá a po ukončení ozařování zase dobíhá. Ideálně by měl být generovaný fotoproud po celou dobu ozařování konstantní, v praxi však velmi často klesá do ustálené hodnoty. Experimentální výsledky udávají informace o tom, jaké redoxní děje na elektrodě probíhají.

3. CÍL PRÁCE

Cílem této diplomové práce bylo sestavení rešerše shrnující vlastnosti, aplikace a možnosti přípravy nanočástic oxidu titaničitého. Dalším cílem bylo připravit tenké vrstvy z rozemleté koloidní disperze obsahující oxid titaničitý a vhodné pojivo, jako vhodné pojivo bylo zvoleno organokřemičité pojivo. Disperze byla rozemleta pomocí kulového mletí skleněnými kuličkami a pro přípravu tenkých vrstev byla zvolena metoda rotačního lití (spin-coating). Posledním cílem bylo připravené tenké vrstvy charakterizovat pomocí několika analytických metod, které zkoumají, jak se mění vlastnosti tenkých vrstev v závislosti na stupni rozemletí výchozí disperze.

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použité materiály a přístrojové vybavení

4.1.1 Chemikálie

- 60% kyselina chloristá (HClO_4), Sigma Aldrich
- Isobutylalkohol p.a, Penta
- Ethanol absolutní p.a., Penta
- Oxid titaničitý – nanokrystalický (TiO_2), Sigma Aldrich
- Hexylalkohol p.a., Reachim
- Dowanol™ PM (1-methoxy-2-propanol), Invos
- Vodní sklo (vodný roztok křemičitanu sodného 34–38%), KM Plus
- Oxid hlinitý (Al_2O_3)
- Organokřemičité pojivo
- Deionizovaná voda, FCH VUT

4.1.2 Zařízení

- Laboratorní sklo
- Skenovací elektronový mikroskop JEOL JSM-7600F
- Profilometr Bruker Dektak XT
- Zetasizer Nano ZS (Malvern)
- Spektroskopický elipsometr UVISEL 2 (HORIBA Jobin Yvon)
- Radiometr X97 (Gigahertz-Optik)
- UV-A lampa Sylvania Lynx S11W
- Míchačka hřídlová IKA RW 11 basic
- Vláknový spektrometr Red Tide USB650 UV
- 500mW zelený diodový laser
- Spin-coater KW-4A, Chemat Technology
- Muflová pec Elsklo s teplotním regulátorem Omron E5CN
- Sušárna horkovzdušná Venticell (BTM, Brněnská Medicínská Technika a.s.)
- Laboratorní třepačka Heidolph Vibramax 100
- Sorpční analyzátor Autosorb iQ (Quantachrome Instruments)

4.1.3 Software

- Microsoft® Office Word
- Microsoft® Office Excel
- OriginLab® 7.5
- SpectraSuit® Ocean Optics
- VaCharT
- Vision 64
- DeltaPsi2
- Zetasizer Software (Malvern)
- ASiQwin™ 4.0 (Quantachrome Instruments)

4.2 Příprava vzorků

4.2.1 Příprava substrátů

Byly použity dva druhy substrátů – vodivé FTO sklo a mikroskopická podložní skla (Marienfeld 76×26×1 mm). Každé mikroskopické podložní sklo bylo rozděleno na tři části. Substráty z podložního skla mají velikost cca 25×26 mm. Substráty z FTO skla mají velikost

cca 25×25 mm. Připravené substráty byly poté čištěny v ethanolu, umístěném v kádince v ultrazvukové lázni, po dobu cca 15 minut. Po očištění byly substráty vysušeny proudem vzduchu a jedna ze stran byla přelepena lepicí páskou. Díky přelepení jedné ze stran se při následném nanášení tenkých vrstev nedostane nanášená disperze pod lepicí pásku. Po nanesení tenkých vrstev byla páska ze substrátů odstraněna. Po vytvrzení (sintrování v muflové peci při 450 °C), dostaneme vzorek jak s čistým substrátem, tak i s nanesenou vrstvou vzorku, což bylo žádoucí v některých dalších experimentech.

4.2.2 Příprava koloidní disperze

Koloidní disperze s označením E38-10A obsahuje 6 ml zásobní suspenze TiO₂ v Dowanolu PM, 6 ml isobutylalkoholu a 2 ml organokřemičitého pojiva. Zásobní suspenze TiO₂ v Dowanolu PM byla připravena smícháním 20 g nanokrystalického TiO₂ (směs obsahující 75 % anatasu a 25 % rutilu) a 80 g dowanolu. K zásobní suspenzi bylo nakonec přidáno takové množství skleněných koulí (o průměru 3 mm), aby skleněné koule vytvořily tři vrstvy nad sebou. Vždy před použitím zásobní suspenze byl obsah řádně promíchán, aby se sedimentované částice TiO₂ uvolnily do celého obsahu nádoby. Organokřemičité pojivo bylo připraveno dle experimentální části článku [55] a následně zředěno. Do koloidní disperze byl přidáván 20% roztok organokřemičitého pojiva. Pojivo slouží částicím TiO₂ jako flexibilní hostitelská matrice. Díky přidanému pojivu nedochází k praskání vrstev během jejich kalcinace v muflové peci a částice TiO₂ jsou dobře přichyceny k substrátu.

K disperzi E38-10A bylo po smíchání všech uvedených komponent ve 25ml skleněné vialce také přidáno množství skleněných kuliček (o průměru 1 mm), tentokrát takové množství, aby kuličky vytvořily sedm vrstev nad sebou. Připravená disperze E38-10A se skleněnými kuličkami byla umístěna na laboratorní třepačku. Vzorky pro přípravu tenkých vrstev a následnou charakterizaci, byly odebírány v určitých intervalech (viz Tab. 1).

Tab. 1: Časové intervaly odebírání vzorků

Označení vzorku	Čas (dny)	Čas (hodiny)
0	0	0
6H	0,25	6
12H	0,5	12
1	1	24
2	2	48
3	4	96
4	8	192
5	11	240
6	18	432
7	31	744
8	90	2160

4.2.3 Příprava tenkých vrstev

Tenké vrstvy byly připravovány metodou rotačního lití (spin-coating) z disperze E38-10A. Pro každý časový interval (viz Tab. 1) byly připraveny tenké vrstvy na třech substrátech z mikroskopického podložního skla a na jednom substrátu z FTO skla. Vnitřní stěny sběrné nádoby spin-coateru byly nejdříve obloženy buničinou pro snazší úklid. Substrát byl posléze umístěn doprostřed rotační desky, na které je snímatelná oboustranná lepicí páska, a lehce přitlačen pomocí špachtle, což zabránilo případnému uvolnění v průběhu nanášení. Po umístění substrátu byly na spin-coateru nastaveny požadované časy a otáčky (viz Tab. 2).

Tab. 2: *Nastavení spin-coateru*

Čas (s)	
Timer I	3
Timer II	10
Rychlost (RPM)	
Speed I	Minimum (cca 500)
Speed II	2000

Po nastavení požadovaných časů a otáček bylo na substrát pomocí mikropipety naneseno 50 μl disperze E38-10A, která byla před nanášením ještě řádně protřepána, aby se zabránilo případné sedimentaci částic. Pro vytvoření kompaktní tenké vrstvy, byla pomocí špičky mikropipety disperze rozprostřena po celém povrchu substrátu, kromě okrajů. Teprve poté se mohl zahájit proces ovrstvování na spin-coateru. Po ukončení procesu, byl pomocí špachtle substrát s nanesenou tenkou vrstvou odebrán z rotační desky a uložen do Petriho misky.

4.3 Metody měření charakteristik připravených tenkých vrstev

4.3.1 Rastrovací elektronový mikroskop

Pro snímky z rastrovacího elektronového mikroskopu byly použity vzorky naspinované na vodivém FTO skle, kalcinované v peci při 450 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 30 minut. Před samotným měřením byla FTO skla se vzorky zlomena následujícím způsobem. Nejdříve byla vyrobena maska v podobě ohnuté tvrdé kovové fólie sloužící k tomu, aby všechna skla byla zlomena ve stejném místě. Vodivé FTO sklo s naneseným vzorkem bylo poté položeno nanesenou vrstvou dolů na dvě podložní mikroskopická skla, tak aby se v místě lomu nedotýkala pracovního stolu. Následně byl na zadní straně (bez nanesené vrstvy) vodivého skla udělán vryp korundem, který zabezpečil zlomení vodivého skla přesně v místě vrypu. Vryp kopíroval hranu konce kovové masky, přiložené na vzorek. Nakonec bylo vodivé sklo se vzorkem uchyceno z obou stran do kleští a zlomeno v místě vrypu. Vzorky byly takto upraveny jednak proto, aby se jich do přístroje vešlo co nejvíce, tak protože byly pořizovány snímky i přímo v místě lomu. Připravené nalámané vzorky byly měřeny na přístroji JEOL JSM-7600F (Field Emission Scanning Electron Microscope).

Po umístění vzorků na držák a jejich vložení do přístroje, byly vyfoceny snímky jednak z pohledu shora, tak z pohledu na lomovou plochu. Pro každý vzorek bylo uděláno několik snímků, při různém zvětšení. Pro různé snímky byla použita různá nastavení urychlovacího napětí, kontrastu, jasu, atd. Detektor využíval analýzu rentgenového záření pomocí WDS.

4.3.2 Profilometrie

Pro měření na profilometru byly používány vzorky naspínané na mikroskopickém podložním skle, přičemž před samotným spínáním byl jeden z okrajů přelepen lepicí páskou, tak aby se pod pásku nedostal žádný vzorek. Po nanesení vzorků na substráty byla lepicí páska sejmuta a substráty se vzorkem byly kalcinovány v muflové peci při 450 °C po dobu 30 minut. Připravené vzorky byly analyzovány pomocí kontaktního profilometru Bruker Dektak XT. V programu Vision 64 byly nastaveny požadované hodnoty (viz Tab. 3).

Tab. 3: *Nastavené parametry profilometru v programu Vision 64*

Scan type	Standard scan
Profile	Hills
Range	6,5 µm (dlouze mleté) 65 µm (krátce mleté)
Lenght	3000 µm
Stylus type	Radius 12,5 µm
Stylus force	3 mg
Duration	10 s
Resolution	0,999 µm/pt
Sample	3001 pts
Speed	300 µm/s

Na desku uvnitř profilometru byl umístěn substrát se vzorkem a poté na něj byla pomocí tlačítka Tower down spuštěna měřicí jehla. Pomocí online kamery přístroje byla vybrána vhodná oblast měření bez nečistot. Oblast měření byla také vybrána tak, aby se jehla pohybovala cca 1 mm po čistém substrátu bez vzorku a cca 2 mm po tenké vrstvě vzorku. Tlačítkem Single Acquisition bylo spuštěno prvotní měření, určené pro vyrovnaní desky se vzorkem před samotným měřením. Pokud nebyl záznam jehly lineární (záznam lineárně klesal nebo stoupal), upravil se náklon desky pomocí otáčení šroubu ve směru hodinových ručiček nebo protisměru hodinových ručiček. Po každém otočení šroubu bylo spuštěno měření pomocí tlačítka Single Acquisition, dokud nebyl záznam lineární (vodorovný s osou x). Po vyrovnaní mohlo být spuštěno samotné měření tlačítkem Measurement. Po změření byla otevřena záložka Measurement Setup, kde byla k dispozici naměřená křivka. Poté byla vybrána referenční oblast křivky (zelená oblast, označena písmenem R), která vymezovala oblast na čistém substrátu, následně byla vybrána i měrná oblast (červená oblast, označena písmenem M), tak aby vymezovala oblast přibližně uprostřed nanesené vrstvy vzorku, tzn. oblast v rozmezí 1,5–2,5 mm z celkové délky záznamu 3 mm. Tímto způsobem byla stanovena výška/tloušťka nanesené vrstvy. Drsnost, jako průměrná kvadratická úchylka profilu – Rq a střední aritmetická úchylka profilu – Ra, byla vypočítána z exportovaných dat v programu MS Excel pomocí vzorců (20) a (21).

$$Ra = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i| \quad (20)$$

$$Rq = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i|^2} \quad (21)$$

Kde n je počet hodnot a y je hodnota na ose y .

Dále byly pomocí profilometru vytvořeny 3D mapy povrchu čtyř vybraných vzorků. Jedná se o vzorky s označením 0 (nemleté), 12H (mleté 12 hodin), 2 (mleté 2 dny) a 7 (mleté 31 dní). Byla vybrána oblast vzorku bez nečistot a mapovalo se v oblasti 1×1 mm. Nastavené parametry v programu Vision 64 jsou následující (viz Tab. 4).

Tab. 4: Nastavené parametry profilometru při 3D mapování povrchu vybraných vzorků

Scan type	Map scan
Lenght	1000 μm
Re-null tower	Yes
Map Resolution	10 $\mu\text{m}/\text{trace}$
Number of traces	100
Range	6,5 μm
Profile	Hills & Valleys
Stylus type	Radius 12,5 μm
Stylus force	3 mg
Duration	10 s
Resolution	0,333 $\mu\text{m}/\text{pt}$
Sample	3001 pts
Speed	100 $\mu\text{m}/\text{s}$

Vyrovnnání pomocí tlačítka Single Acquisition probíhalo stejným způsobem, jako je popsáno výše. Naměřené křivky byly zpracovány programem Vision 64 a exportovány ve formě obrázků.

4.3.3 Měření velikosti částic pomocí dynamického rozptylu světla

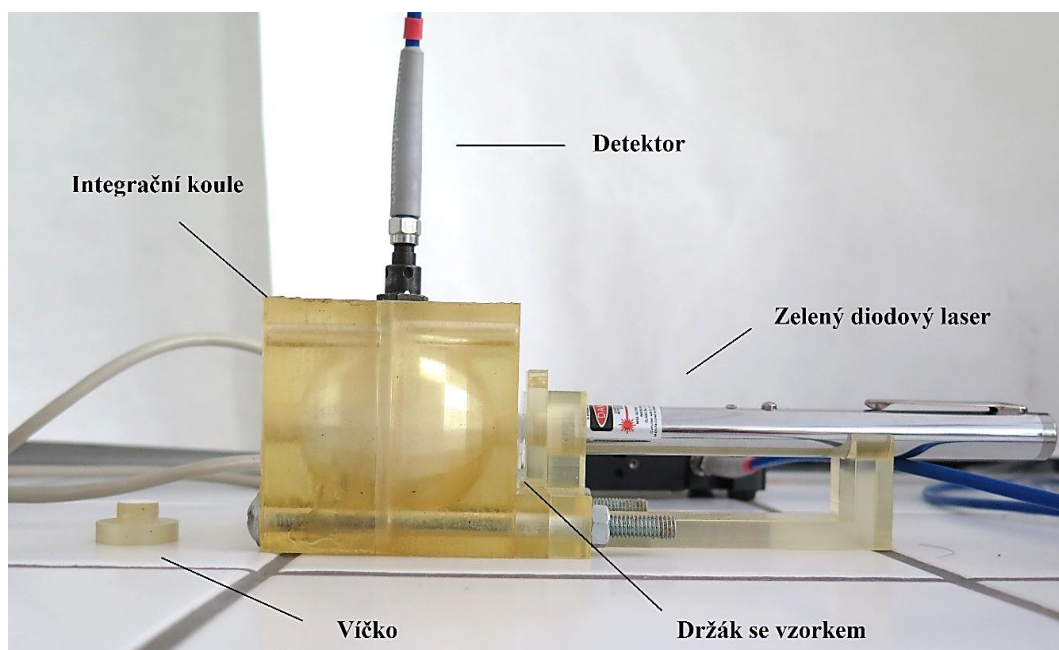
Pro měření částic pomocí dynamického rozptylu světla byla připravena disperze E38-10A. Po protřepání disperze ve skleněné vialce se skleněnými kuličkami byl pomocí mikropipety ihned odebrán vzorek o objemu 100 μl . Odebraný vzorek byl umístěn do jiné, čisté skleněné vialky a byl smíchán se 1,9 ml isobutylalkoholu. Obdobně se postupovalo i v případě dalších vzorků odebíraných v konkrétních časových intervalech (viz Tab. 1). Vzorky pro DLS analýzu tedy měly objem vždy 2 ml.

Připravené vzorky byly před analýzou vždy řádně protřepány a část objemu vzorku byla přelita do plastové kyvety. Kyveta se vzorkem byla vložena do přístroje Zetasizer Nano ZS. V programu Zetasizer Software byla nastavena teplota 25 $^{\circ}\text{C}$, na kterou se vyhřívala kyveta se vzorkem. Dále byla nastavena viskozita rozpouštědla (v mém případě isobutylalkoholu) na 3,33 mPa·s, měřicí pozice v kyvetě na 0,8–1 mm, index lomu anatasu (jelikož je hlavní krystalovou strukturou ve vzorku) na 2,520 a počet skenů během jednoho měření na 10. Detektor svíral s kyvetou se vzorkem úhel 173 $^{\circ}$. Každý vzorek byl proměřen 4–5 krát, mezi opakováním byl vzorek v kyvetě vždy řádně promíchán, abychom zabránili sedimentaci částic.

Pro každý vzorek byly následně zprůměrovány výsledky ze 4–5 opakování a byly vyloučeny odlehlé hodnoty.

4.3.4 Optické vlastnosti

Pro měření optických vlastností byly použity vzorky naspinované na mikroskopickém podložním skle, kalcinované v peci při 450 °C po dobu 30 minut. Měření probíhalo na aparatuře, která je vyobrazena na Obr. 9.



Obr. 9: Schéma měřicí aparatury – integrační koule

Aparatura je složena z integrační koule, držáku na vzorek, držáku na zdroj, zdroje a detektoru. Integrační koule a držáky byly vytištěny na 3D tiskárně z UV-tvrditelné pryskyřice. Vnitřní povrch integrační koule byl pokrytý odrazivou bílou vrstvou oxidu hlinitého (37 g) smíchaného s vodním sklem (cca 20 ml), přičemž byly pomocí štětce nanесeny celkem dvě vrstvy a poté byla integrační koule s nanесenou vrstvou umístěna do sušárny vyhřáté na 50 °C po dobu cca 20 minut. Jako zdroj slouží 500mW zelený diodový laser, který má pro měření optických vlastností dostatečnou intenzitu záření a dostatečně kolimovaný paprsek. Jako detektor sloužil vláknový spektrometr Red Tide USB650 od Ocean Optics a měření probíhalo v programu SpectraSuit, taktéž od Ocean Optics. V programu SpectraSuit byly nastaveny následující parametry (viz Tab. 5):

Tab. 5: Nastavení parametrů optických měření v programu SpectraSuit

Integrační čas	20 ms
Scans to average	10
Box car (klouzavý průměr)	2
Vlnová délka	531 nm

Po nastavení všech parametrů byl uložen temný signál (odezva detektoru bez zdroje záření) a poté byla zaznamenávána intenzita signálu v závislosti na čase. Postup při měření:

- 1) Intenzita signálu čistého substrátu (mikroskopického podložního skla) při uzavřené integrační kouli – otvor uzavřený víčkem
- 2) Intenzita signálu čistého substrátu (mikroskopického podložního skla) s otevřenou integrační koulí – otvor otevřený
- 3) Intenzita signálu vzorku při uzavřené integrační kouli – otvor uzavřený víčkem
- 4) Intenzita signálu vzorku s otevřenou integrační koulí – otvor otevřený

Analyzovaná data byla zpracována v programu MS Excel, kde byl pro výpočet míry transparentnosti vrstev (z anglického „Haze“) použit následující vzorec (22).

$$\text{Haze (\%)} = \left[\left(\frac{I_4}{I_3} \right) - \left(\frac{I_2}{I_1} \right) \right] \times 100 \quad (22)$$

Kde I_4 označuje průměrnou intenzitu signálu vzorku s otevřenou integrační koulí, I_3 označuje průměrnou intenzitu signálu vzorku při uzavřené integrační kouli, I_2 označuje průměrnou intenzitu signálu čistého substrátu s otevřenou integrační koulí a I_1 označuje průměrnou intenzitu signálu čistého substrátu při uzavřené integrační kouli.

Následně byla vypočítána odchylka pomocí vztahů (23), (24) a (25). [56]

$$\frac{x}{y} = \frac{\mu_x}{\mu_y} \left[\frac{(C_x^2 + C_y^2)}{(1 + C_y^2)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (23)$$

$$C_x = \frac{\sigma_x}{\mu_x} \quad (24)$$

$$x - y = (\sigma_x^2 + \sigma_y^2)^{\frac{1}{2}} \quad (25)$$

Kde $\frac{x}{y}$ a $x - y$ označují funkční vztahy, μ_x a μ_y jsou střední hodnoty, σ_x a σ_y jsou směrodatné odchylky a C_x je variační koeficient náhodné proměnné x .

4.3.5 Spektroskopická elipsometrie

Pro spektroskopickou elipsometrii byly použity vzorky naspínované na mikroskopickém podložním skle, kalcinované v peci při 450 °C po dobu 30 minut. Jelikož elipsometrie není schopna změřit netransparentní vzorky, vzorky s označením 0, 6H, 12H, 1 a 2 nebylo možné touto technikou změřit. Další vzorky byly měřeny na spektroskopickém elipsometru UVISEL 2, od firmy HORIBA Jobin Yvon Technology. Naměřená data byla analyzována v programu DeltaPsi2. Nastavení elipsometru pro měření vzorků bylo následující (viz Tab. 6).

Tab. 6: *Nastavení parametrů pro elipsometrická měření*

Vlnová délka	200–850 nm
Krok	2 nm
Spot size	2030×705 μm
Úhel	70°

Elipsometrická měření byla použita jednak k měření tloušťky vrstev, tak ke zjištění spektrálních závislostí komplexního indexu lomu a ke stanovení procentuálního zastoupení jednotlivých složek (TiO_2 a SiO_2 z organokřemičitého pojiva) ve vrstvě. Výsledkem vyhodnocení spektrálních závislostí byl také model analyzované struktury, který zahrnoval i vliv nehomogenity povrchu vrstev.

Ke stanovení spekter tenkých vrstev byl vytvořen model (viz Tab. 7) sestávající ze dvou vrstev, první představovala směs $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, druhá nehomogenní povrchovou vrstvu $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. Nehomogenita povrchu byla v modelu realizována tzv. voidem (okolní prostředí-vzduch). Do modelu byl dále zahrnut skleněný substrát známých vlastností (tloušťka, spektrální závislost komplexního indexu lomu) a void představující vlastnosti prostředí pod substrátem.

Tab. 7: *Použitý model analyzované struktury*

$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{void}$
$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$
Substrát (glass)
void

K modelování vlastností tenké vrstvy byl použit klasický Lorentzův model definující komplexní permitivitu (SiO_2), který nemá ve viditelné oblasti spektra absorpční pásy a model „New Amorphous“ (TiO_2), který vykazuje absorpční pás pro vlnové délky kolem 300 nm.

4.3.6 Adsorpční BET izoterma

Pro analýzu pomocí BET izotermy byly připraveny nové disperze E38-10A, přitom každá disperze reprezentovala jeden vzorek. Připravené disperze byly poté umístěny na laboratorní třepačku a odebrány v určitých intervalech. Intervaly byly zvoleny tak, aby co nejvíce odpovídaly intervalům odebíraných vzorků z předchozích experimentů (viz Tab. 1). Konkrétně byly vybrány intervaly 0 (nijak neupravovaný vzorek), 1 den, 2 dny, 8 dní a 29 dní. Po odebrání disperzí z třepačky byly obsahy skleněných vialek přelity do plastových Petriho misek. Petriho misky byly poté přikryty archem filtračního papíru a ponechány po dobu jednoho týdne v laboratoři. Během tohoto týdne se z disperzí odpařilo veškeré rozpouštědlo. Do misek byly disperze přelévány bez skleněných kuliček, pokud se však do některé misky přece jen kuličky dostaly, byly vyjmuty pomocí pinzety. Materiál bez rozpouštědla, na dně Petriho misek, byl následně seškrábnut pomocí špachtle a umístěn do čisté skleněné vialky, tím byly vzorky připraveny pro měření specifického povrchu pomocí izotermy BET.

Analýza probíhala v přístroji Autosorb iQ. Jako adsorpční plyn byl používán dusík, který má v kapalném skupenství teplotu $-196,15\text{ }^\circ\text{C}$ (77 K). Před samotným měřením bylo potřeba všechny vzorky řádně vysušit, sušení každého vzorku trvalo cca 6 hodin a sušilo se při teplotě

180 °C (453,15 K) ve vakuu. Teplota při sušení stoupala rychlostí 10 °C za minutu a na přístroji byla nastavena podmínka, že pokud změna tlaku nepřesáhne 25 mTorr během 15 minut, vzorek bude považován za vysušený. Před vložením vzorku do měrné cely musela být měrná cela vždy zvážena. Následně byl zvážen vzorek i s měrnou celou a umístěn do přístroje k již zmiňovanému sušení. Po vysušení musel být vzorek s měrnou celou opět zvážen. Po zadání všech hmotností (měrná cela, měrná cela se vzorkem a měrná cela se vzorkem po vysušení) si přístroj vypočítal navážku vzorku.

Specifický měrný povrch (Specific Surface Area – SSA) vzorků byl vypočítán v programu ASiQwin, pomocí pětibodové BET analýzy, předpokládající válcové, vzájemně se nekřížící póry. Pro výpočty bylo zvoleno následujících 5 bodů relativního tlaku (p/p_0): 0,1; 0,15; 0,20; 0,25 a 0,3. V programu byly nastaveny parametry Eqi a Tolerance. Parametr Eqi udává čas pro dosažení rovnovážného stavu a v mém případě byl nastaven na 3 minuty. Parametr Tolerance může mít hodnoty pohybující se v rozmezí 0–9, přitom čím vyšší nastavená hodnota, tím je přístroj tolerantnější a analýza rychlejší, a čím nižší nastavená hodnota, tím je analýza pomalejší a přístroj požaduje těsnější shodu mezi nastaveným relativním tlakem a dosaženým relativním tlakem. Optimálně se parametr Tolerance nastavuje na hodnotu 3 a stejně byl nastaven i v případě mých vzorků.

Program ASiQwin počítá specifický měrný povrch pomocí rovnic (26), (27) a (28).

$$\frac{1}{W[(p_0/p)-1]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad (26)$$

Kde W je hmotnost adsorbovaného plynu při relativním tlaku p/p_0 , W_m je hmotnost adsorbátu tvořícího monovrstvu a C reprezentuje BET konstantu C , která souvisí s energií adsorpce v první adsorbované vrstvě a její hodnota souvisí s interakcemi mezi adsorbentem a adsorbátem, vztah charakterizující výpočet konstanty C je v rovnici (16).

$$S_t = \frac{W_m N_A A_{cs}}{M} \quad (27)$$

S_t symbolizuje celkovou plochu povrchu, M je molární hmotnost adsorbátu, N_A je Avogadrova konstanta ($N_A = 6,022\,141 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) a A_{cs} je molekulární plocha průřezu molekuly adsorbátu.

$$S = \frac{S_t}{w} \quad (28)$$

Kde S je specifický měrný povrch a w je hmotnost vzorku.

4.3.7 Voltametrie a chronoamperometrie

Pro elektrická měření se používaly vzorky připravené na vodivém FTO skle. Měření probíhalo v křemenné kyvetě, v elektrolytu kyseliny chloristé (vodivost $37 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, koncentrace $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) a vzorky byly ozařovány UV-A lampou. Aby byla ozařována stále stejná plocha (cca 1 cm^2), byla vytvořena maska z černého plastu, do které bylo vyraženo okénko kruhového průřezu s průměrem 12 mm. Do masky lze jednoduše vsunout vzorek a uchycena k okraji

křemenné kyvety. UV-A lampa byla umístěna v takové vzdálenosti od vzorku, aby ozařovala vzorek s intenzitou $2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. Pro elektrická měření slouží nanosená tenká vrstva jako anoda a jako katoda byla použita nerezová jehla. Obě elektrody byly připojeny pomocí krokosvorek ke zdroji elektrického napětí. V softwaru VaCharT byly nastaveny požadované parametry pro voltametrii a chronoamperometrii.

Pro voltametrii bylo nastaveno vkládané napětí od $-0,5$ do 2 V , přičemž se napětí měnilo s krokem 20 mV (pomalý režim), frekvence 20 Hz a cyklický režim s 1 cyklem. Při voltametrii byl sledován záznam generovaného fotoproudu v závislosti na vloženém napětí, jednak při ozařování UV-A lampou (tzv. světlá křivka), tak i bez ozařování (tzv. temná křivka).

Pro chronoamperometrii bylo nastaveno konstantní napětí 1 V a frekvence 4 Hz . Při chronoamperometrii byla sledována závislosti generovaného fotoproudu na čase, přičemž se po 20 s intervalech střídalo ozařování a tma. Jednotlivá měření trvala celkem 3 minuty. Na záznamu bylo celkem 5 „zubů“ a pro vyhodnocování byl používán poslední z nich (z důvodu ustálené hodnoty generovaného fotoproudu). Chronoamperometrické charakteristiky byly měřeny celkem $3 \times$ pro každý vzorek. Ze změřených údajů byly vypočítány průměrné hodnoty a následně směrodatné odchylky, které vyjadřují míru rozptýlení hodnot od průměrné hodnoty. Směrodatné odchylky byly vypočítány v MS Excel pomocí integrované funkce SMODCH.VÝBĚR.S, která je charakterizována vztahem (29).

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\mu_i - \bar{\mu})^2}{n_{\mu} - 1}} \quad (29)$$

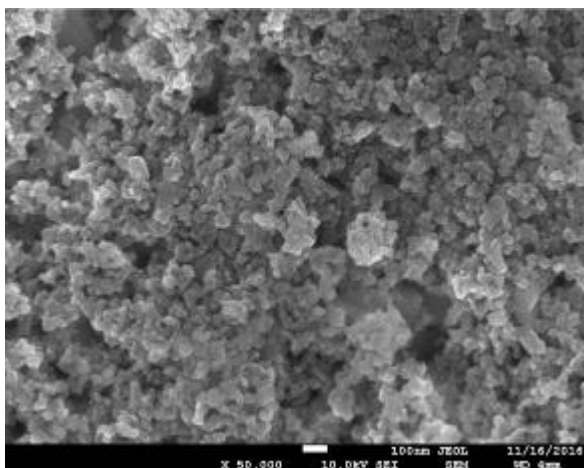
Kde σ je směrodatná odchylka, μ je střední hodnota a n_{μ} je velikost hodnoty.

5. VÝSLEDKY A DISKUZE

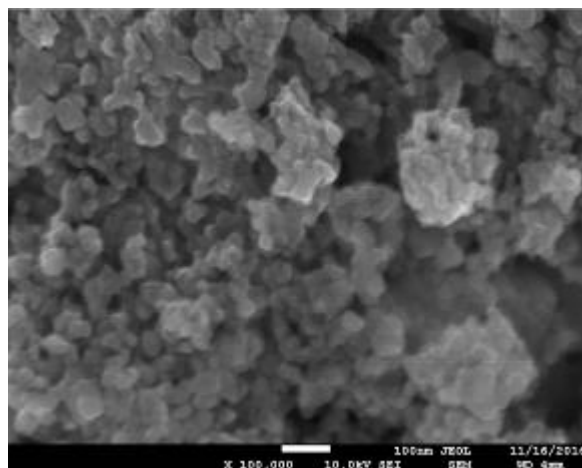
5.1 Vyhodnocení snímků rastrovacího elektronového mikroskopu

5.1.1 Pohled shora

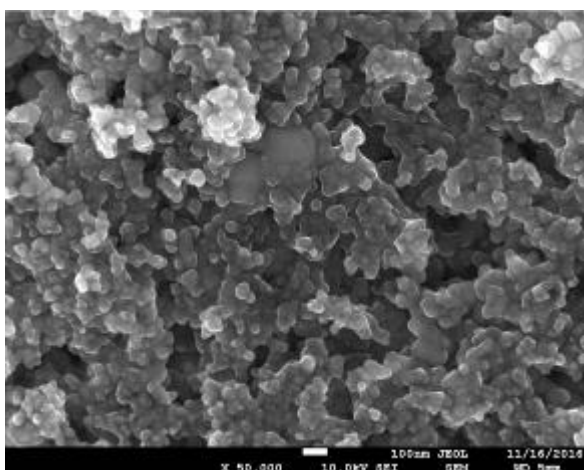
Vzorky umístěné na držáku byly jeden po druhém zobrazeny pomocí SEM. Díky on-line kameře byla vybrána místa bez nečistot a byly pořízeny snímky s různým zvětšením.



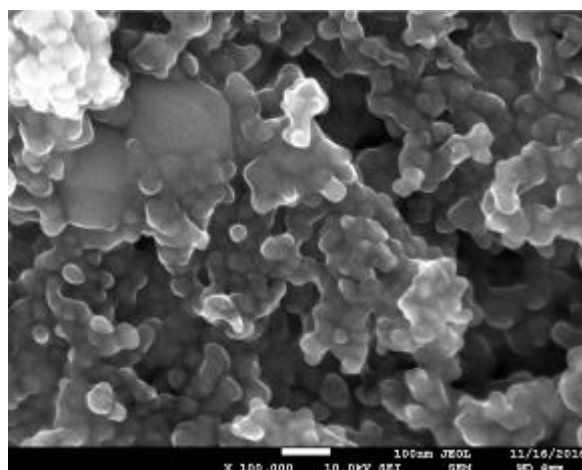
Obr. 10: *Snímek vzorku 0 (neupraveného mletím), zvětšení 50 000krát*



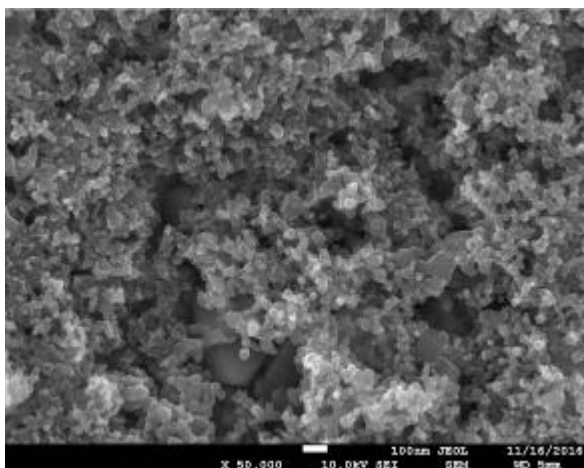
Obr. 11: *Snímek vzorku 0 (neupraveného mletím), zvětšení 100 000krát*



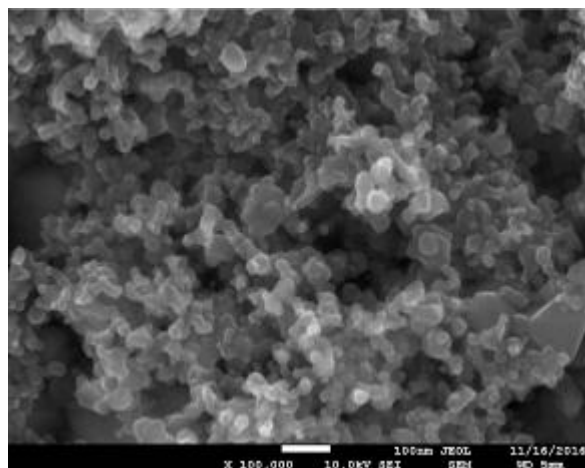
Obr. 12: *Snímek vzorku mletého 6 hodin, zvětšení 50 000krát*



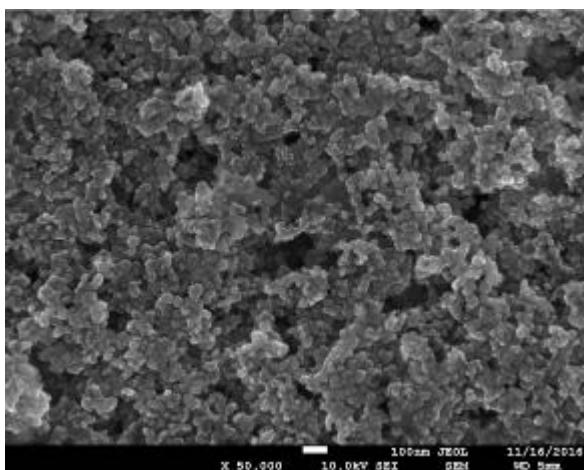
Obr. 13: *Snímek vzorku mletého 6 hodin, zvětšení 100 000krát*



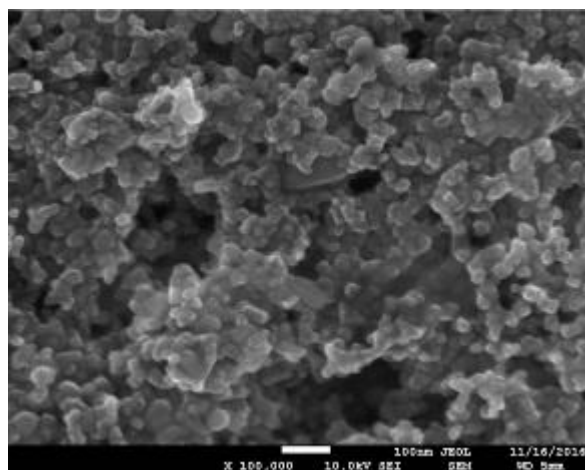
Obr. 14: Snímek vzorku mletého 12 hodin,
zvětšení 50 000krát



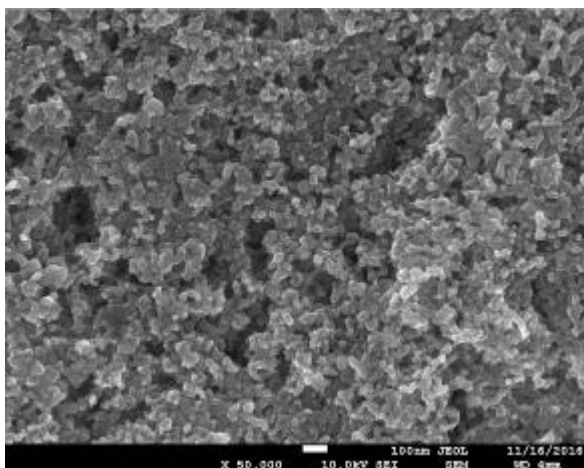
Obr. 15: Snímek vzorku mletého 12 hodin,
zvětšení 100 000krát



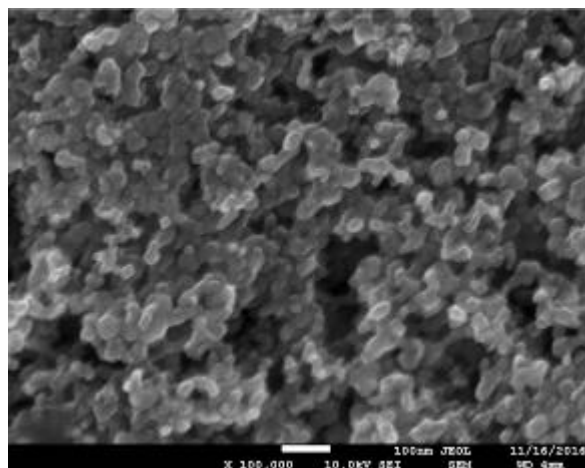
Obr. 16: Snímek vzorku mletého 1 den,
zvětšení 50 000krát



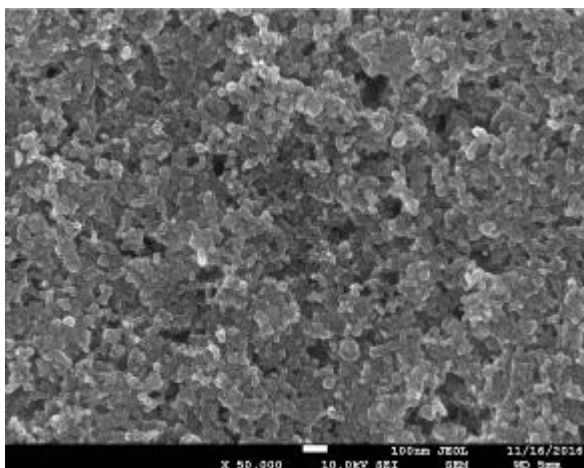
Obr. 17: Snímek vzorku mletého 1 den,
zvětšení 100 000krát



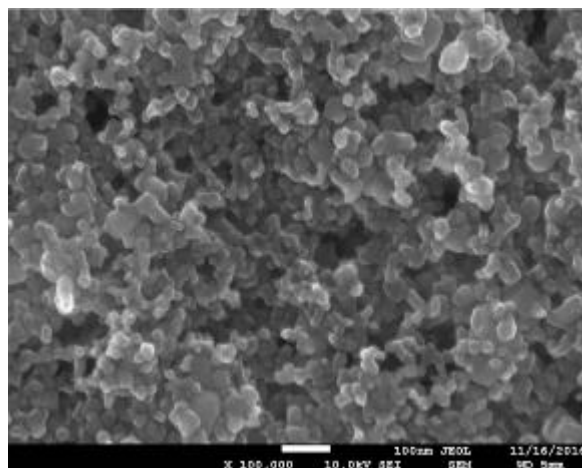
Obr. 18: Snímek vzorku mletého 2 dny,
zvětšení 50 000krát



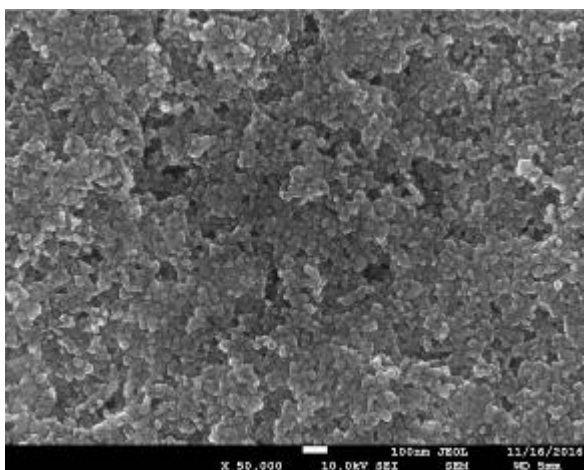
Obr. 19: Snímek vzorku mletého 2 dny,
zvětšení 100 000krát



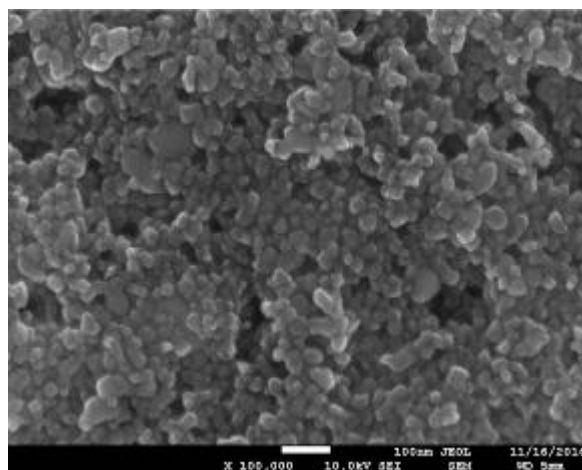
Obr. 20: Snímek vzorku mletého 4 dny,
zvětšení 50 000krát



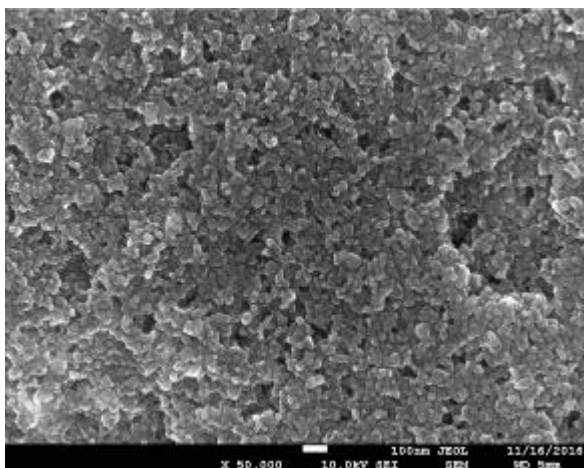
Obr. 21: Snímek vzorku mletého 4 dny,
zvětšení 100 000krát



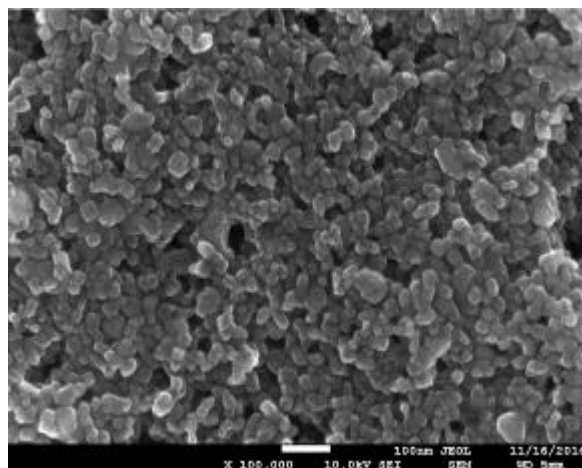
Obr. 22: Snímek vzorku mletého 8 dní,
zvětšení 50 000krát



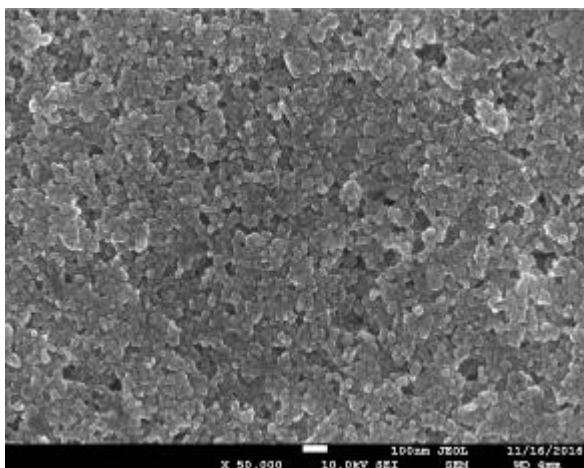
Obr. 23: Snímek vzorku mletého 8 dní,
zvětšení 100 000krát



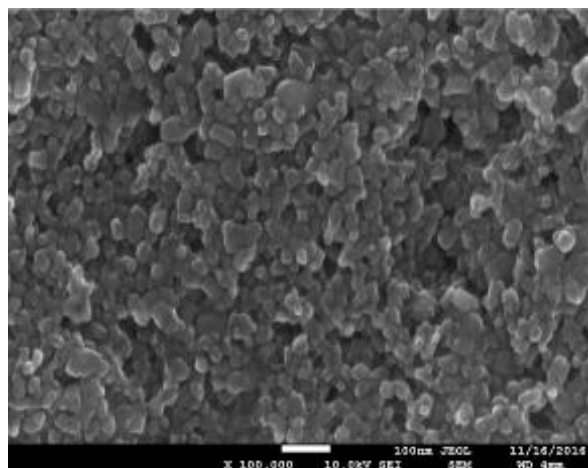
Obr. 24: Snímek vzorku mletého 11 dní,
zvětšení 50 000krát



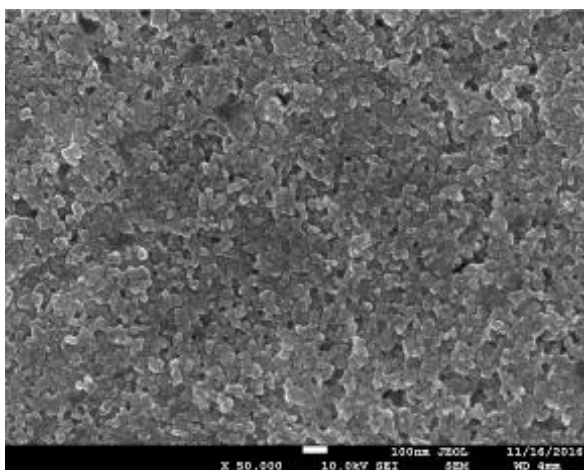
Obr. 25: Snímek vzorku mletého 11 dní,
zvětšení 100 000krát



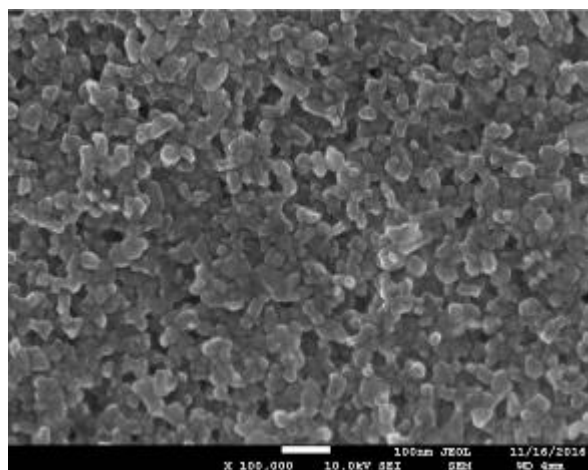
Obr. 26: Snímek vzorku mletého 18 dní,
zvětšení 50 000krát



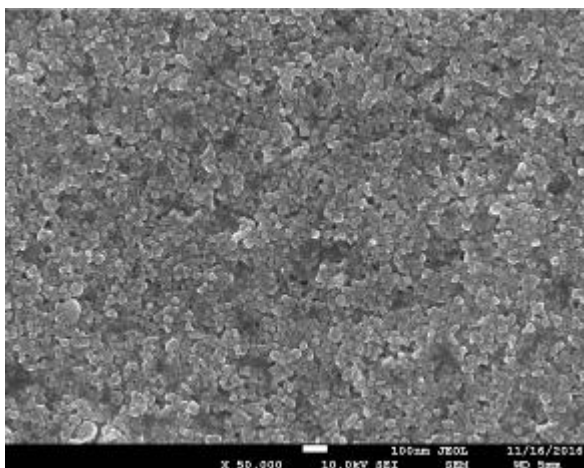
Obr. 27: Snímek vzorku mletého 18 dní,
zvětšení 100 000krát



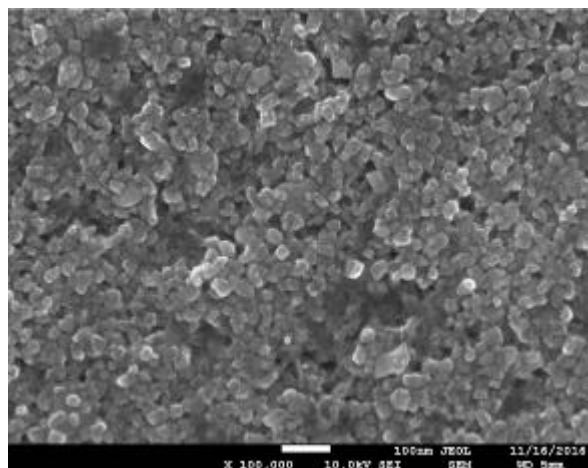
Obr. 28: Snímek vzorku mletého 31 dní,
zvětšení 50 000krát



Obr. 29: Snímek vzorku mletého 31 dní,
zvětšení 100 000krát



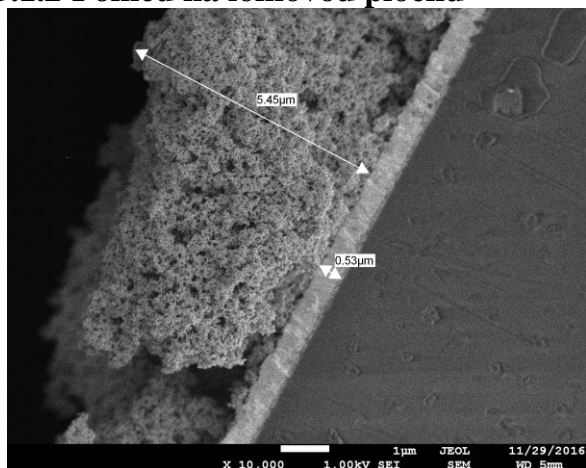
Obr. 30: Snímek vzorku mletého 90 dní,
zvětšení 50 000krát



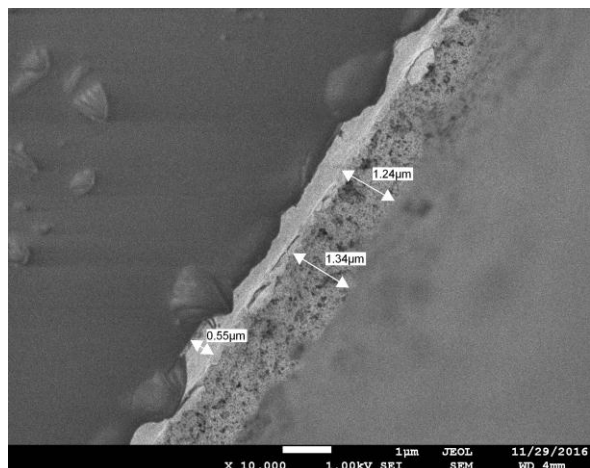
Obr. 31: Snímek vzorku mletého 90 dní,
zvětšení 100 000krát

Na obrázcích je patrné, že agregáty částic TiO_2 se postupem času rozemílají až na jednotlivá zrna, přičemž jednotlivá zrna mají velikost okolo 20–25 nm. Povrch se stává hladším, méně porézním a homogennějším. Pokud srovnáme Obr. 12 a Obr. 30, je patrné, že u vzorku mletého 6 hodin, je velké množství hlubokých prohlubní a děr, naopak u vzorku mletého 90 dní již nejsou prohlubně a díry tak hluboké, ani jich není takové množství. Výrazně světlejší (bílé) části na některých obrázcích (patrné hlavně na Obr. 12 a Obr. 13), souvisejí s nabíjením povrchu, světlé části jsou více nabitě a obsahují více elektronů.

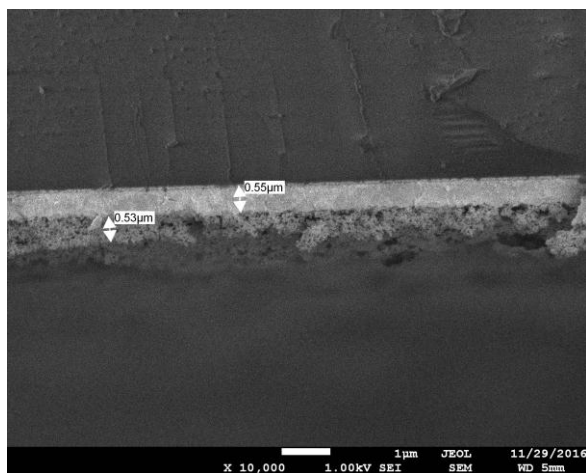
5.1.2 Pohled na lomovou plochu



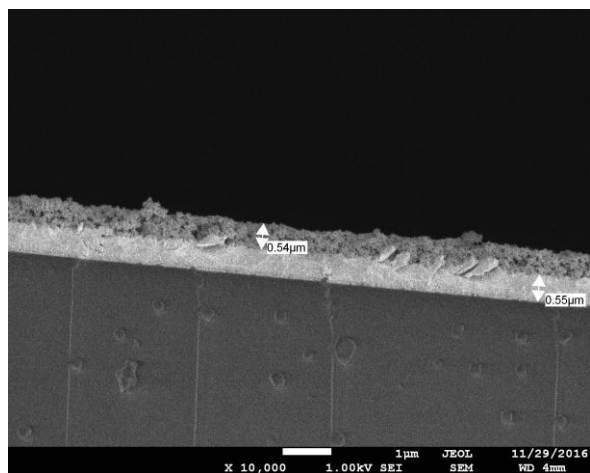
Obr. 32: Snímek vzorku 0 (neupraveného mletím), zvětšení 10 000krát



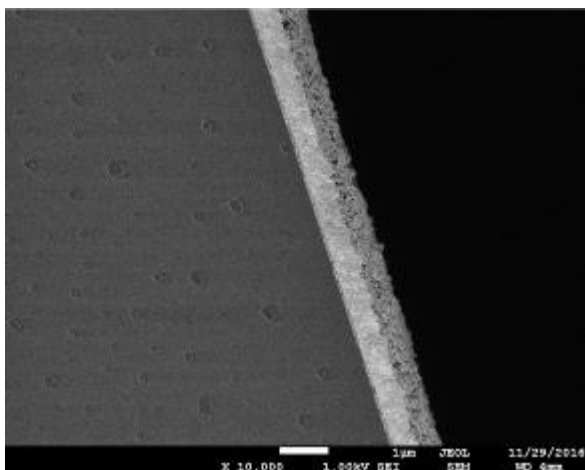
Obr. 33: Snímek vzorku mletého 6 hodin, zvětšení 10 000krát



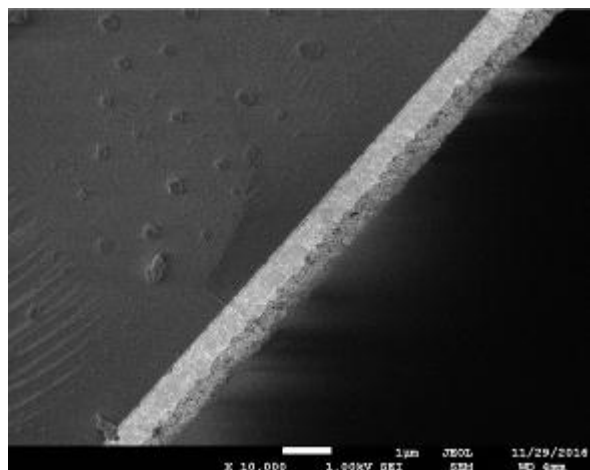
Obr. 34: Snímek vzorku mletého 12 hodin, zvětšení 10 000krát



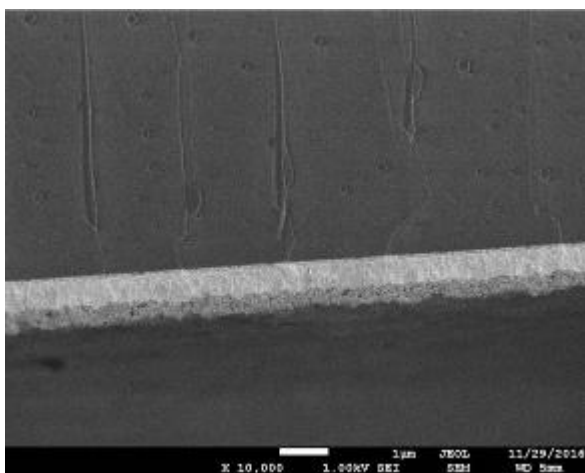
Obr. 35: Snímek vzorku mletého 1 den, zvětšení 10 000krát



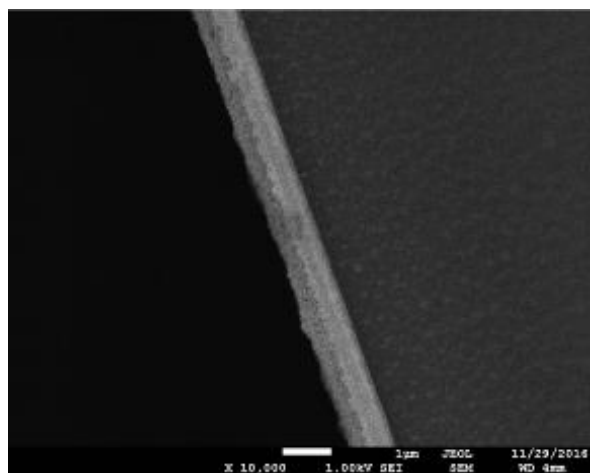
Obr. 36: Snímek vzorku mletého 2 dny,
zvětšení 10 000krát



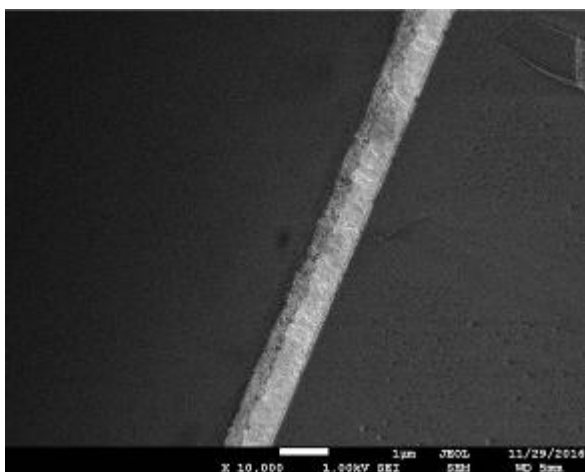
Obr. 37: Snímek vzorku mletého 4 dny,
zvětšení 10 000krát



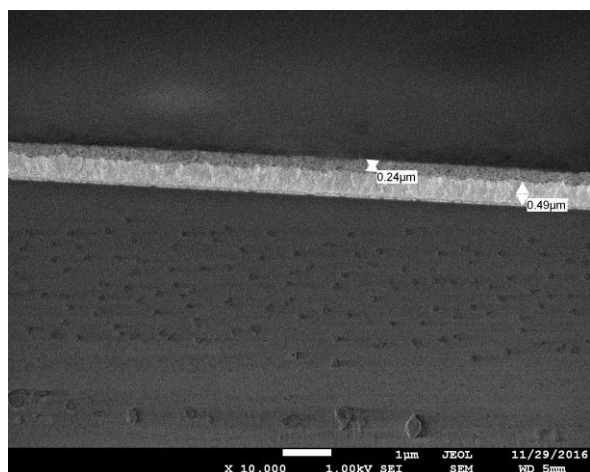
Obr. 38: Snímek vzorku mletého 8 dní,
zvětšení 10 000krát



Obr. 39: Snímek vzorku mletého 11 dní,
zvětšení 10 000krát



Obr. 40: Snímek vzorku mletého 18 dní,
zvětšení 10 000krát



Obr. 41: Snímek vzorku mletého 31 dní,
zvětšení 10 000krát

Na obrázcích je vidět světlá vodivá vrstva FTO skla, která má tloušťku cca 0,5 μm . Nad vodivou vrstvou FTO je vidět porézní struktura tenké vrstvy vzorku ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) a pod vodivou FTO je vidět sklo (tmavě šedá barva). Na skle, někdy také na FTO vrstvě, jdou vidět praskliny a úlomky, které byly pravděpodobně způsobeny lámáním skla. Vrstvy nejsou zobrazeny vždy ve stejném úhlu, což je způsobeno umístěním vzorků do držáku elektronového mikroskopu. Snímek vzorku mletého 90 dní ve výsledcích chybí, jelikož byla jeho vrstva velmi tenká a substrát hodně popraskaný.

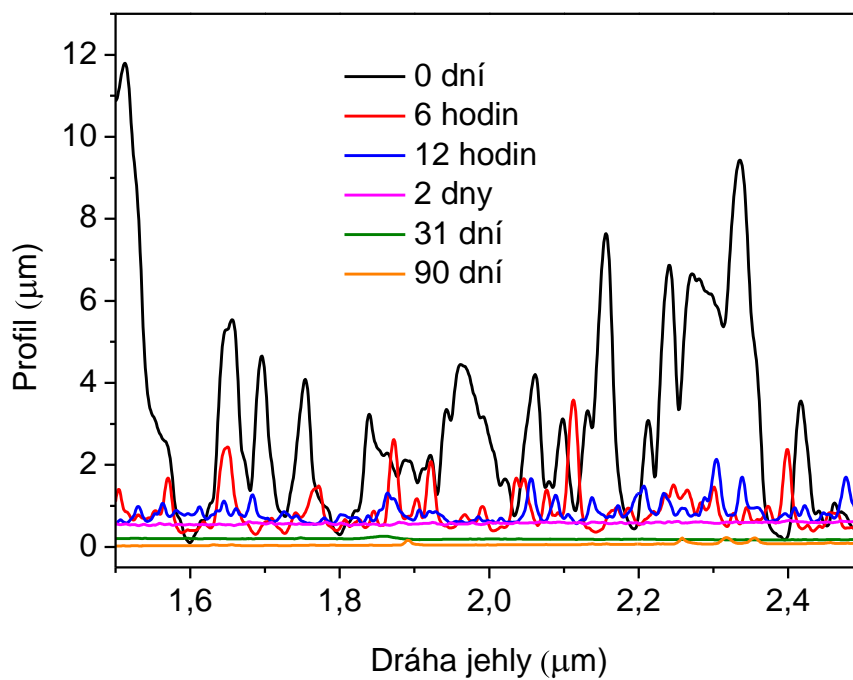
Na Obr. 32 jsou zřetelně vidět velké agregáty vzorku 0 (neupraveného mletím), jejichž tloušťka dosahuje až cca 5,5 μm , stejně tak jdou vidět četné prohlubně a díry, které byly zaznamenány již při pohledu shora. Na Obr. 33 je substrát dost popraskaný, ale je jasné, že vrstva vzorku 6H je několikanásobně menší, než v případě neupraveného vzorku 0. Vrstva vzorku mletého 6 hodin má tloušťku již jen cca 1,4 μm , což je téměř čtyřikrát menší hodnota než v případě neupravovaného vzorku 0. Vrstva vzorku mletého 12 hodin na Obr. 34, má tloušťku srovnatelnou s tloušťkou vodivé vrstvy FTO, tedy cca 0,5 μm , což je téměř třikrát menší hodnota než v případě vzorku mletého 6 hodin a 11krát menší hodnota než v případě vzorku 0. Tloušťka ostatních vzorků se dále nemění tak radikálně a pohybuje se v rozmezí od 0,5 do 0,25 μm .

Rozdíl mezi tloušťkou nanesené vrstvy neupravovaného vzorku 0 a pár hodin mletými vzorky je obrovský, s přibývajícím délkou mletí, již nejsou rozdíly tak markantní, k největším změnám tedy dochází během prvních hodin úpravy. Podobně jako u snímků z pohledu shora je patrné, že povrch se postupem času stává více homogenní, hladký a ubývá počet pórů (děr) ve vrstvách.

5.2 Vyhodnocení výsledků profilometrie

Na Obr. 42 jsou naměřené profily některých vzorků, pokud bych do grafu vynesla všechny naměřené profily, graf by se stal velmi nepřehledným. Z Obr. 42 je jasné patrné, že povrch vzorku 0 (neupraveného mletím) je jednoznačně nejdrsnější a výška jeho profilu největší, což koresponduje s výsledky ze SEM. Naopak profil vzorku mletého 90 dní je již velmi hladký a nízký.

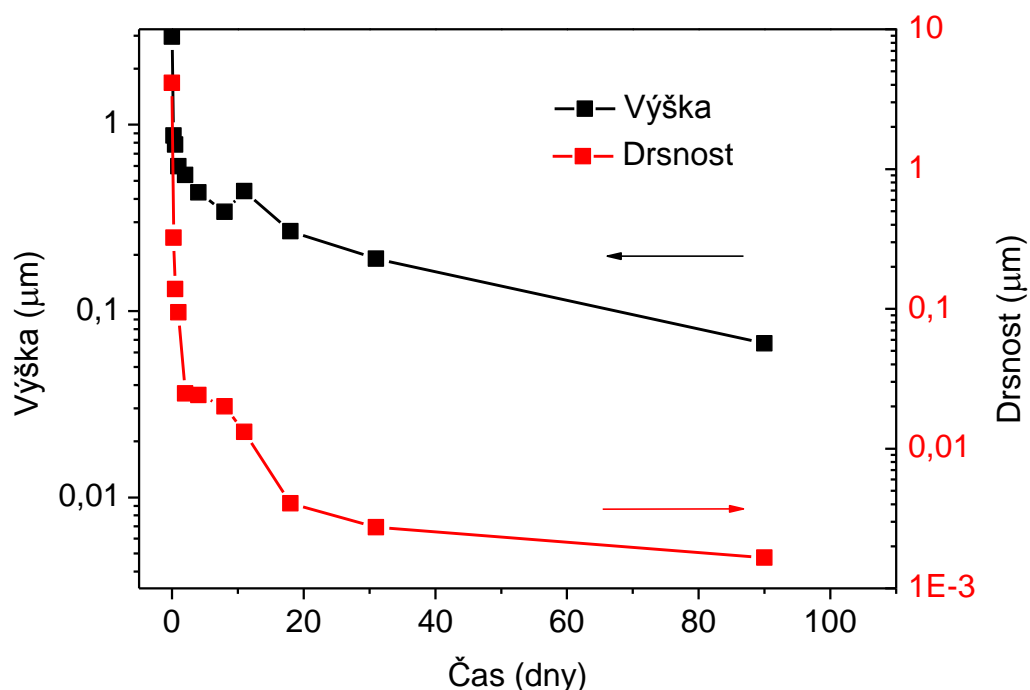
V Tab. 8 jsou uvedené drsnosti ve formě R_a , R_q a průměrné výšky profilů (tloušťky vrstev) všech vzorků. Výška profilů i drsnost nanesených vrstev s rostoucí délkou mletí klesá, přičemž největší rozdíl nastává během prvních hodin, poté již nejsou rozdíly tak markantní. Výjimkou je vzorek mletý 11 dní, u kterého je výška profilu vyšší než u předchozího vzorku, i když drsnost nadále klesá, to mohlo být nejspíše způsobeno většími agregáty částic v měrné oblasti (1,5–2,5 μm na dráze jehly).



Obr. 42: Naměřené profily tenkých vrstev některých vzorků

Tab. 8: Vypočítané drsnosti a průměrná výška/tloušťka tenkých vrstev všech vzorků

Vzorek	Délka mletí (dny)	Ra (μm)	Rq (μm)	Výška vrstvy (μm)
0	0	3,830	4,129	2,960
6H	0,25	0,241	0,323	0,875
12H	0,5	0,115	0,138	0,781
1	1	0,064	0,094	0,597
2	2	0,022	0,025	0,536
3	4	0,020	0,024	0,432
4	8	0,017	0,020	0,341
5	11	0,011	0,013	0,440
6	18	0,003	0,004	0,268
7	31	0,002	0,003	0,191
8	90	0,001	0,002	0,067

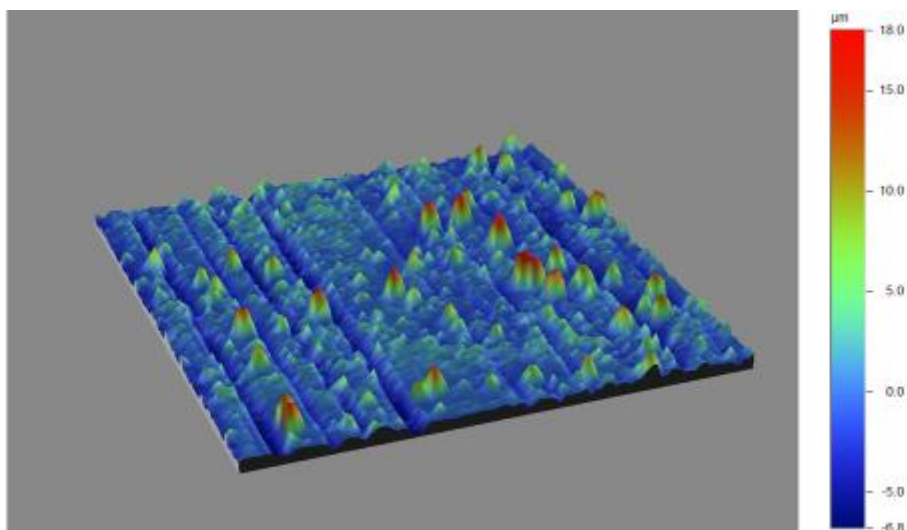


Obr. 43: Srovnání výšky profilů a drsnosti všech vzorků

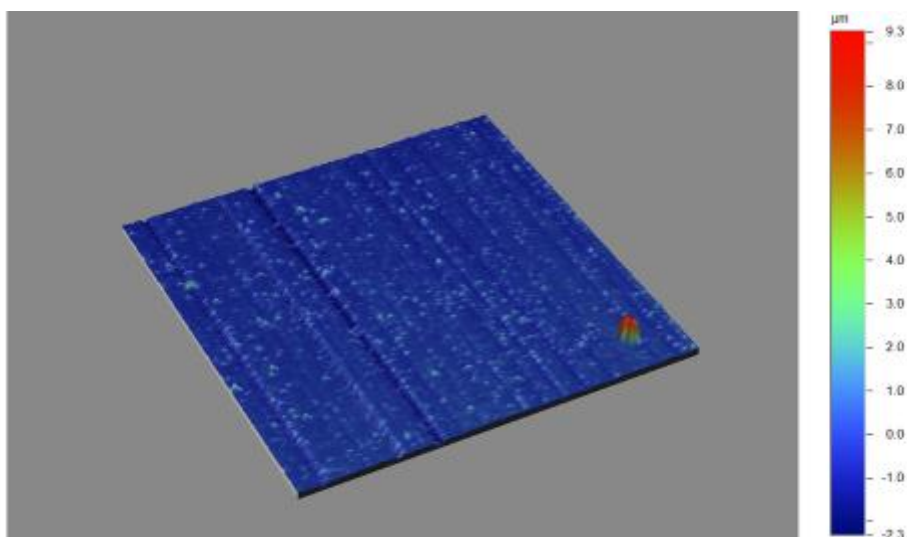
Na Obr. 43 je srovnání výšky profilů a drsnosti všech vzorků. Výška nanesené vrstvy má měřítko na levé straně grafu a pro větší názornost bylo použito logaritmické měřítko (všechny hodnoty jsou vyjádřeny jako mocniny čísla 10). Drsnost ve formě R_q (průměrná kvadratická úchylka profilu) má měřítko naopak na pravé straně grafu, ovšem i v tomto případě bylo pro větší názornost zvoleno logaritmické měřítko svislé osy. V grafu je vidět, že jak pokles výšky profilu, tak pokles drsnosti nanesené vrstvy s rostoucí délkou mletí exponenciálně klesá. Během prvních hodin dochází k poklesu výšky nanesené vrstvy o řád, pokles o další řád nastává během následujících 90 dnů. Rozdíl v drsnosti během prvních hodin je ještě markantnější než v případě poklesu výšky vrstvy a během prvních hodin klesá drsnost o téměř 2 řády, v průběhu dalších dní poté drsnost klesá až téměř k nule.

5.2.1 Trojrozměrné mapy

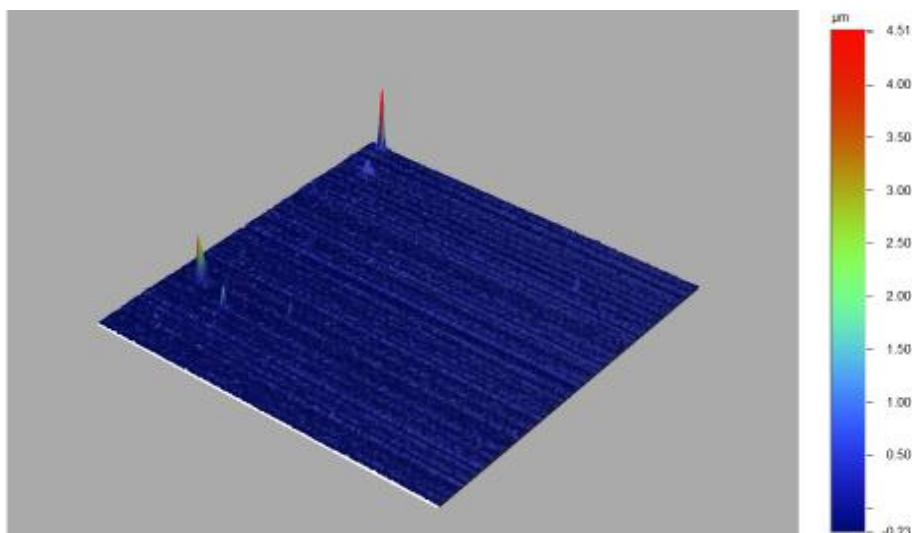
3D mapy povrchů vybraných vzorků na ploše 1×1 mm, získaných pomocí kontaktní profilometrie jsou na Obr. 44, Obr. 45, Obr. 46 a Obr. 47.



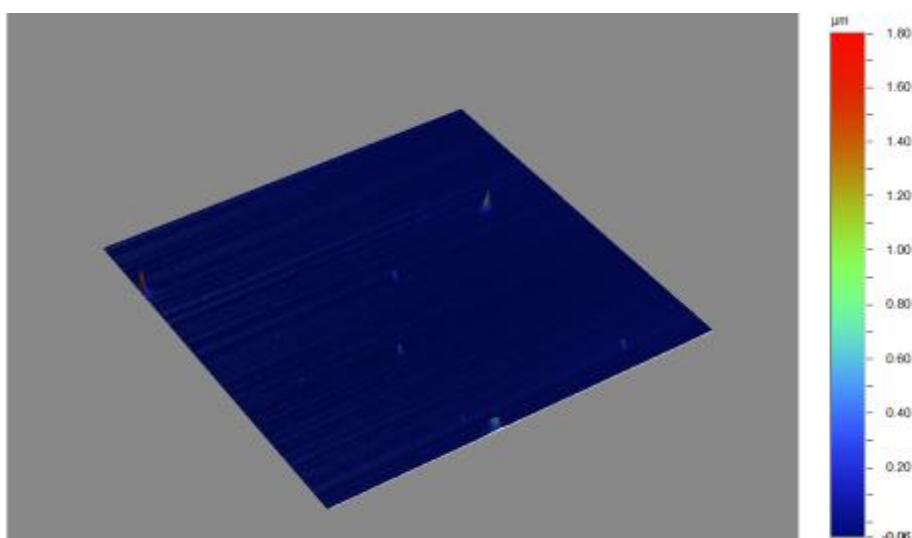
Obr. 44: *Mapa povrchu vzorku 0 (neupraveného mletím)*



Obr. 45: *Mapa povrchu vzorku mletého 12 hodin*



Obr. 46: Mapa povrchu vzorku mletého 2 dny

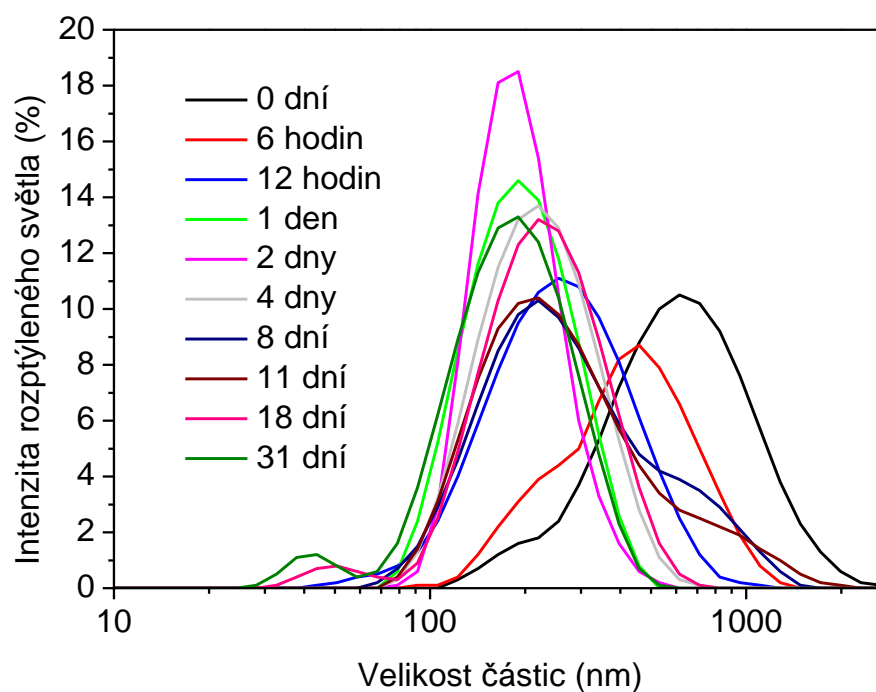


Obr. 47: Mapa povrchu vzorku mletého 31 dní

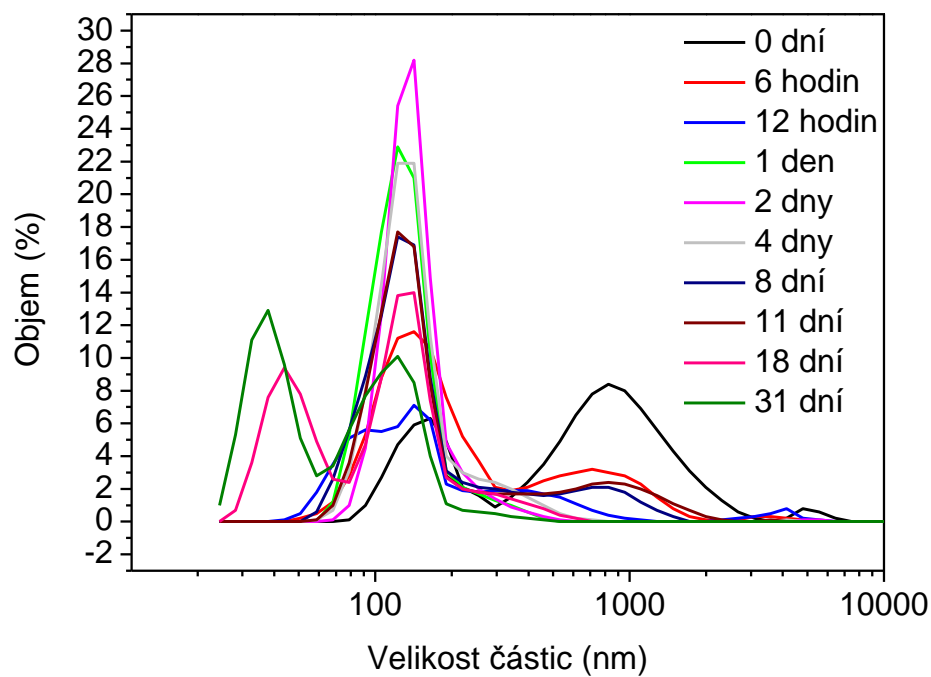
Nejdříve je vhodné upozornit na to, že obrázky mají různá měřítka. Na Obr. 44 je jasné vidět, že povrch je značně nehomogenní, hrubý a velkým množstvím píků, které nejspíše reprezentují velké agregáty částic. Na ostatních obrázcích znamenají píky nejspíše zbytky agregátů, případně nečistoty. Je dobře patrné, že na Obr. 47, s měsíc mletým vzorkem je povrch už téměř hladký a homogenní, kromě toho si povšimněte poklesu rozsahu měřítka, na Obr. 44 měřítko dosahuje hodnot až $18\text{ }\mu\text{m}$, kdežto na Obr. 47 má maximum $1,8\text{ }\mu\text{m}$. Opět se tedy potvrdilo, že s rostoucí délkou mletí se povrch tenkých vrstev stává homogennějším, hladším a tenčím.

5.3 Vyhodnocení výsledků dynamického rozptylu světla

Základním výstupem z měření dynamického rozptylu světla je intenzitní distribuce velikosti částic (Obr. 47), ta říká, kolik z celkové intenzity rozptýleného světla připadá na jednotlivé částice ve vzorku podle jejich velikosti. Pro větší názornost byla osa x (velikost částic) u všech níže uvedených grafů převedena na logaritmické měřítko. Vzorek mletý 90 dní nebyl DLS analýze podroben, vzhledem k organizačním důvodům a velké vytíženosti stroje.

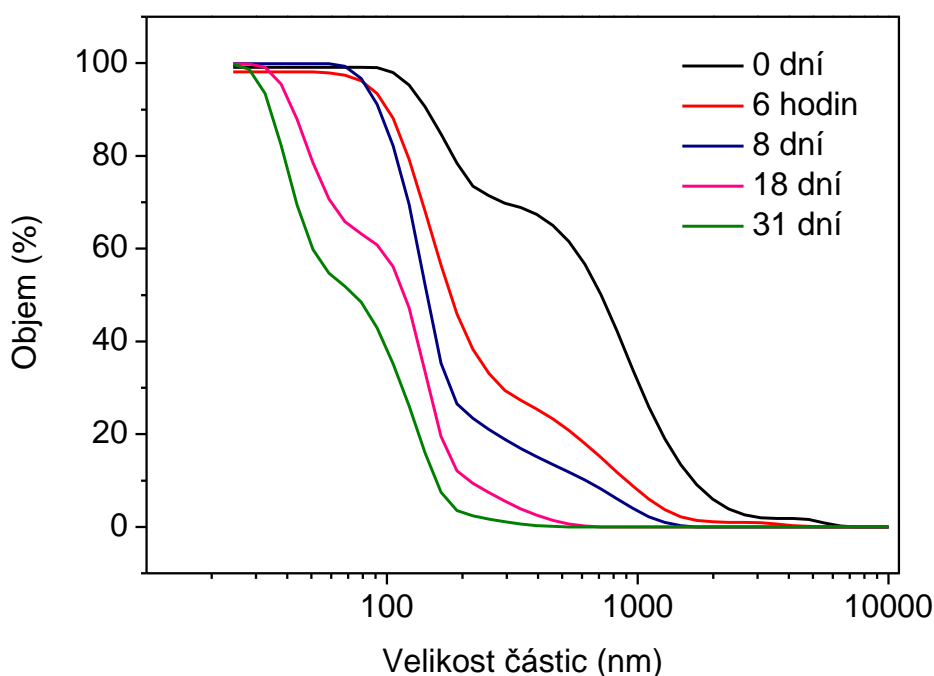


Obr. 48: Intenzitní distribuce velikosti částic všech vzorků



Obr. 49: Objemová distribuce velikosti částic všech vzorků

Na Obr. 49 je objemová distribuce velikosti částic všech vzorků, ta byla vypočítána z intenzitní distribuce, díky znalosti indexu lomu materiálu. Objemová distribuce poskytuje lepší informace o rozložení hmoty ve vzorku, než v případě intenzitní distribuce a říká nám, jaký procentuální podíl z celkového objemu částic, které ve vzorku rozptylují záření, připadá na jaké velikosti částic. Jsme tedy schopni posoudit, kterých je v objemu více. Je vidět, že vzorek 0 (neupravený mletým) obsahuje převážně velké částice (cca 700–800 nm), ale objevují se zde i frakce menších částic (cca 200 nm). S rostoucí délkou mletí se pík velkých částic poměrně rychle snižuje a objevuje se dominantní pík částic s velikostí cca 120 nm, který zůstává u dalších vzorků poměrně dlouho dobu. Od vzorku mletého 18 dní se začíná pík s částicemi velkými cca 120 nm snižovat, a začíná se objevovat pík menších částic s velikostí cca 40 nm.



Obr. 50: Integrální distribuční funkce některých vzorků

Na Obr. 50 je integrální distribuce částic některých vzorků, vzorky byly vybrány tak, aby se čáry nepřekrývaly. Integrální distribuce částic vznikne integrací objemové distribuce částic a můžeme z ní vyčíst relativní zastoupení velikostí částic.

V Tab. 9 jsou uvedeny průměrné velikosti částic všech vzorků, získané zprůměrováním všech měření. Velikost částic se s rostoucí délkou mletí snižuje, výjimkou jsou vzorky mleté 8 a 11 dní, které mají větší průměrnou velikost částic než předchozí, což mohlo být způsobeno výskytem různých ramének píku, které přístroj nerozliší. Největší změna (pokles průměrné velikosti částic) nastává opět již během prvních hodin mletí, kde se průměrná velikost částic sníží téměř na polovinu, v dalších případech již nejsou změny ve velikostech částic tak velké. Nejmenší průměrná velikost částic je cca 156 nm, i když v objemové distribuci částic se objevuje pík s částicemi kolem 40 nm, je to způsobeno tím, že velké částice mají větší objem

a rozptylují záření mnohem více, aby se malé částice projevily, muselo by jich být ve vzorku mnohem více než těch větších, přístroj tedy velké částice poměrně nadhodnocuje. Během analýzy všech vzorků jsem narazila na drobné problémy s nastavením měření, největšími problémy byla sedimentace částic a koncentrace suspenze. I přes poměrně velké zředění byly vzorky pro DLS analýzu poměrně koncentrované a optika by se nejspíše nastavovala lépe, při ještě zředěnějších suspenzích, abych omezila mnohonásobný rozptyl na částicích, upravila jsem měřicí pozici v kyvetě z 1 mm na 0,8 mm. Pro ověření stability byl u jednoho ze vzorků naměřen zeta-potenciál, vzorek byl pro analýzu ještě 10× zředěn a naměřená hodnota zeta-potenciálu byla -14 mV, což značí nestabilní disperzní systém.

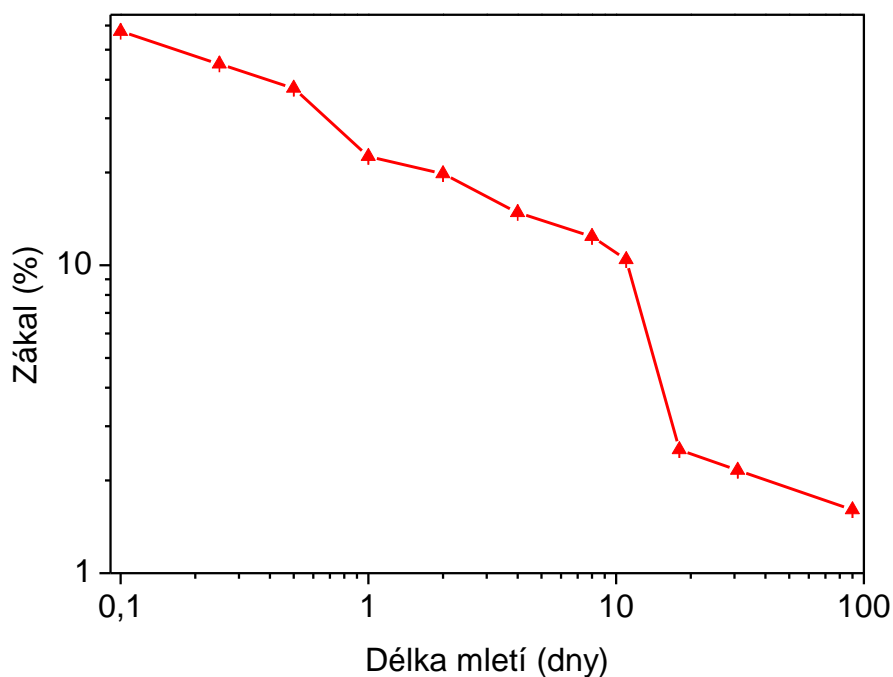
Tab. 9: *Průměrná velikost částic všech vzorků, měřených jak během několika hodin od odběru, tak po delším čase*

Vzorek	Délka mletí (dny)	Průměrná velikost částic (nm)	
		Měření ihned	Měření po delším čase
0	0	474,8	960,0
6H	0,25	280,1	–
12H	0,5	263,8	–
1	1	193,4	609,9
2	2	182,2	495,5
3	4	197,0	593,9
4	8	262,6	1024,0
5	11	252,2	1334,0
6	18	170,4	–
7	31	155,8	–

Vliv na průměrnou velikost částic mělo i to, za jak dlouho byl odebraný vzorek analyzován. Všechny vzorky v Tab. 9 (ve třetím sloupci) byly analyzovány během několika hodin od jejich odběru. Vzorky analyzovány o několik dní později (cca měsíc od odběru prvního vzorku), měly všechny větší průměrné velikosti částic (viz čtvrtý sloupec Tab. 9), což je způsobeno tím, že částice opět agregují do větších celků. Dokonce lze říci, že čím déle jsou částice mlety, tím raději se shlukují zpět do velkých agregátů. Dlouze mleté vzorky mají dokonce průměrnou velikost částic větší, než původní, neupravený vzorek. Částice vzorku mletého 5 dní, mají po delší době dokonce více než 5× větší částice, než bylo naměřeno ihned po odběru vzorku.

5.4 Vyhodnocení optických vlastností

Optické vlastnosti byly hodnoceny jako míra transparentnosti, respektive zákalu (z anglického „Haze“). Neupravený vzorek je bílý pigment, s rostoucí délkou mletí se však mění barva jeho tenkých vrstev. Krátce mleté vzorky mají bílou barvu, kdežto dlouze mleté vzorky jsou zcela transparentní (čiré). Jak se mění míra zákalu v závislosti na čase, ukazuje graf na Obr. 51, kde bylo pro větší názornost na obě osy aplikováno logaritmické měřítko. Jelikož by po aplikaci logaritmického měřítka nešel zobrazit vzorek v čase 0, byla jeho hodnota v grafu přenastavena na hodnotu 0,1. Vypočítané hodnoty zákalu lze najít v Tab. 10.



Obr. 51: Graf poklesu zákalu tenké vrstvy vzorků v závislosti na délce mletí

Tab. 10: Vypočítané hodnoty zákalu tenkých vrstev všech vzorků

Vzorek	Délka mletí (dny)	Zákal (%)	Odchylka (%)
0	0	57,41343	0,42300
6H	0,25	45,01333	0,00738
12H	0,5	37,53073	0,00437
1	1	22,50456	0,00326
2	2	19,80802	0,00182
3	4	14,82294	0,00304
4	8	12,37828	0,00159
5	11	10,40702	0,00112
6	18	2,51755	0,00004
7	31	2,15798	0,00005
8	90	1,60493	0,00056

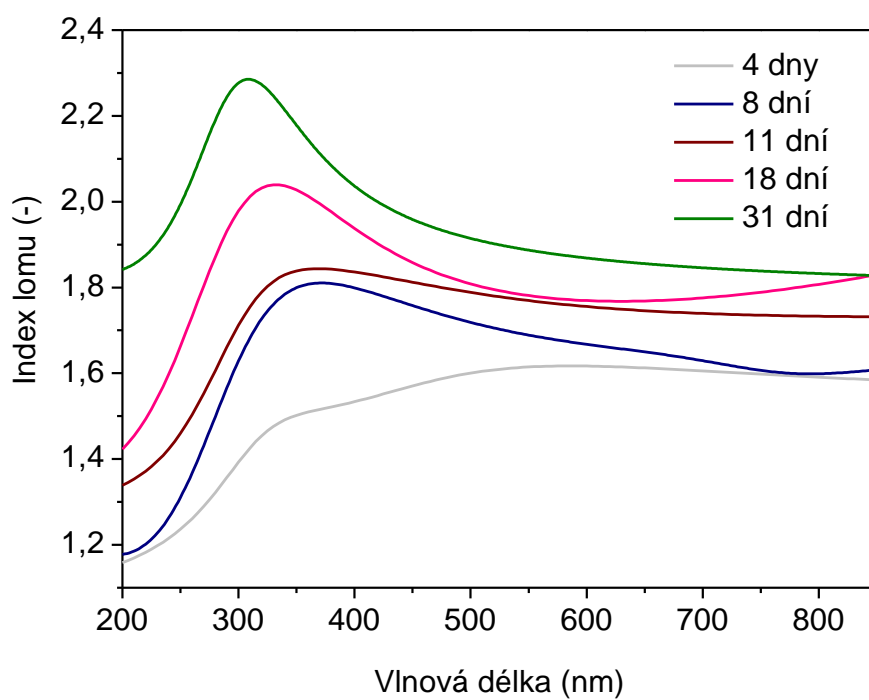
5.5 Vyhodnocení výsledků elipsometrie

Elipsometrická analýza šla provést pouze na transparentních vzorcích, v Tab. 11 je srovnání výsledků získaných pomocí profilometrie a elipsometrie, je zřejmé, že tloušťky vrstev stanovené elipsometricky jsou srovnatelné s výsledky stanovenými pomocí profilometrie. V disperzi E38-10A, ze které byly odebírány jednotlivé vzorky, byl poměr $\text{TiO}_2\text{:SiO}_2$ roven

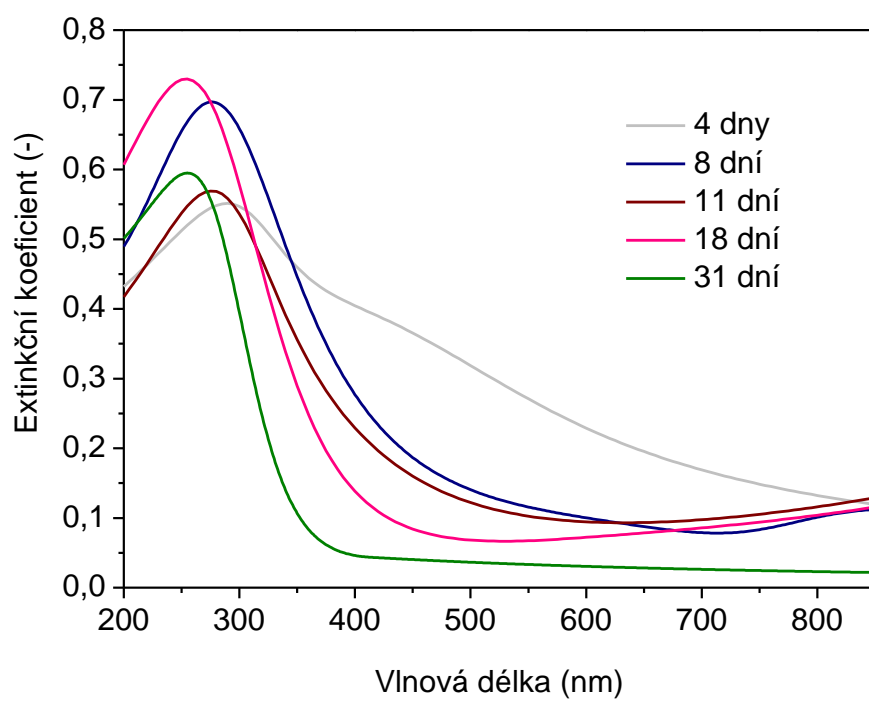
3:1, čemuž také víceméně odpovídá procentuální (objemové) složení vzorků, odchylky od tohoto poměru mohou být způsobeny úbytkem jedné z frakcí (SiO_2) během procesu kulového mletí.

Tab. 11: Srovnání stanovení tloušťky vrstev pomocí profilometrie a elipsometrie

Vzorek	Délka mletí (dny)	Profilometr	Elipsometr	
		Tloušťka vrstvy (nm)	Tloušťka vrstvy (nm)	% TiO_2
0	0	2960	neměřitelné	–
6H	0,25	875	neměřitelné	–
12H	0,5	781	neměřitelné	–
1	1	597	neměřitelné	–
2	2	536	neměřitelné	–
3	4	432	468 ± 49	72 %
4	8	341	292 ± 28	74 %
5	11	440	216 ± 51	81 %
6	18	268	266 ± 4	87 %
7	31	191	242 ± 15	91 %



Obr. 52: Závislost indexu lomu tenké vrstvy na vlnové délce



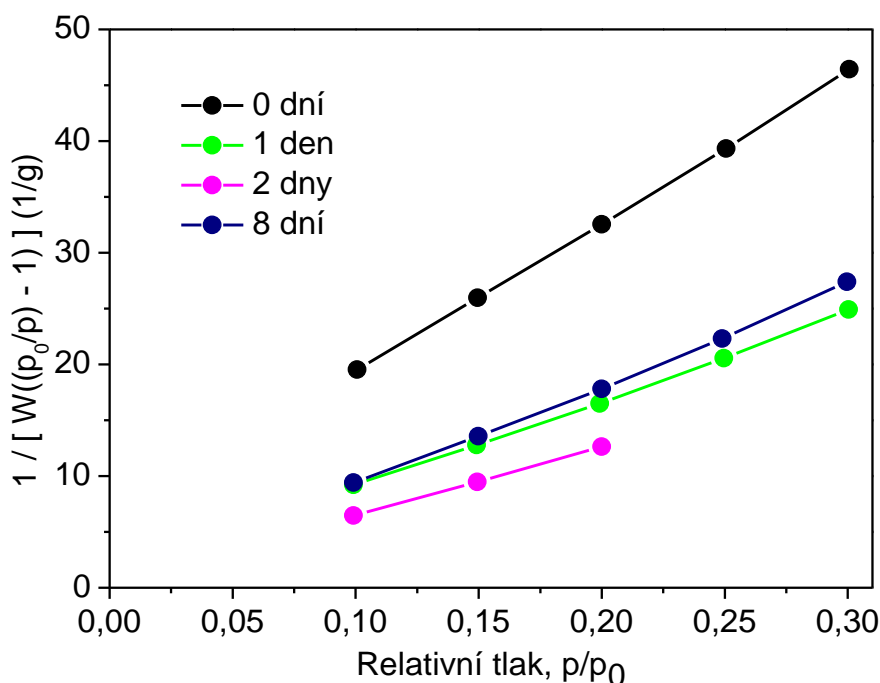
Obr. 53: Závislost extinkčního koeficientu tenké vrstvy na vlnové délce

Na Obr. 52 a Obr. 53 jsou spektrální závislosti indexu lomu a extinkčního koeficientu dominantní tenké vrstvy ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$). Na Obr. 52 je patrné, že index lomu dosahuje maxima při vlnových délkách 300–400 nm, naopak ve viditelné oblasti spektra se index lomu výrazně nemění. Index lomu se s rostoucí délkou mletí posouvá ke kratším vlnovým délkám a přitom se zvyšuje jeho hodnota, jeho hodnota se mění v závislosti na délce mletí v intervalu od 1,6 do 1,9. Nejvyšší hodnotu indexu lomu má nejdéle mletý vzorek (31 dní), naopak nejnižší hodnotu indexu lomu má vzorek mletý nejkratší dobu (4 dny). Pro srovnání lze uvést tabulkové hodnoty jednotlivých složek, TiO_2 má pro vlnovou délku 600 nm index lomu rovný 2,424, SiO_2 má pro vlnovou délku 600 nm index lomu rovný 1,468. Hodnoty indexu lomu, získaných z experimentů, se nacházejí mezi tabelovanými hodnotami složek.

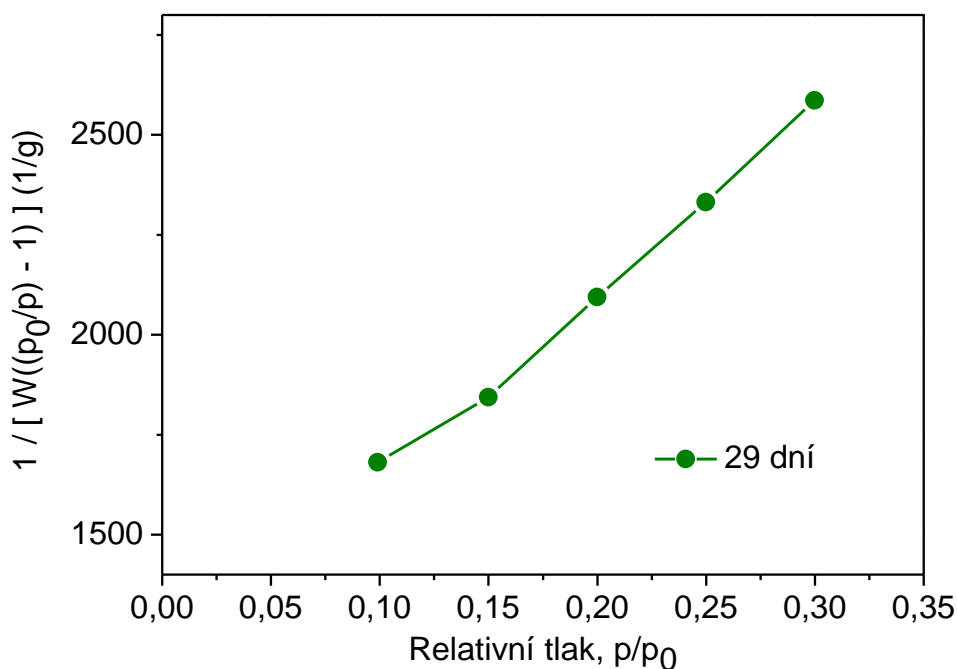
Absorpce, jak je zřejmé ze závislosti extinkčního koeficient na vlnové délce (viz Obr. 53), má maximum mezi 200–300 nm. Z grafu je patrné, že krátce mletý vzorek (4 dny), ještě značně absorbuje ve viditelné oblasti spektra, zdánlivá absorpce je způsobena nezanedbatelným rozptylem světla tenké vrstvy, s rostoucí dobou mletí se však zdánlivá absorpce ve viditelné oblasti stále snižuje a pro dlouze mletý vzorek (31 dní) je již téměř zanedbatelná.

5.6 Vyhodnocení výsledků adsorpční BET izotermy

Na částech naměřených BET izoterem, byla zjištěna závislost adsorbovaného množství plynu na relativním tlaku. Pro stanovení specifického měrného povrchu (SSA) byla použita pětibodová BET analýza (5p BET). Vypočítané hodnoty jsou v Tab. 12.



Obr. 54: Části BET izoterem, použitých pro analýzu jednotlivých vzorků



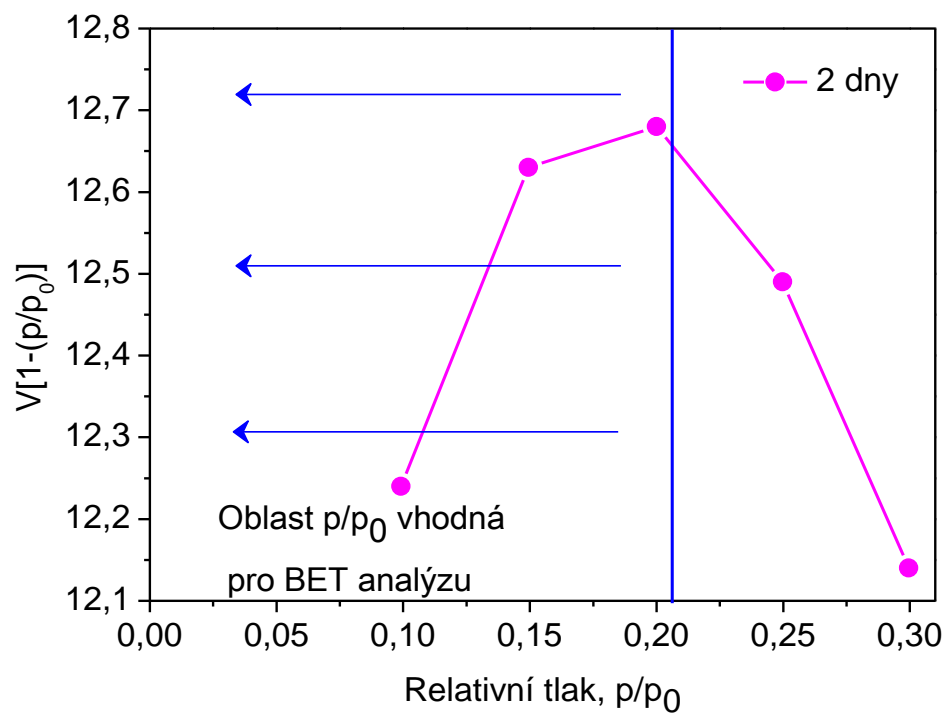
Obr. 55: Pětibodová část BET izoterm, použité pro analýzu vzorku mletého 29 dní

Části jednotlivých BET izoterm, které byly použity pro analýzu BET, jsou na Obr. 54, a jelikož izoterma BET pro vzorek mletý 29 dní má jiné měřítko, je její část na Obr. 55.

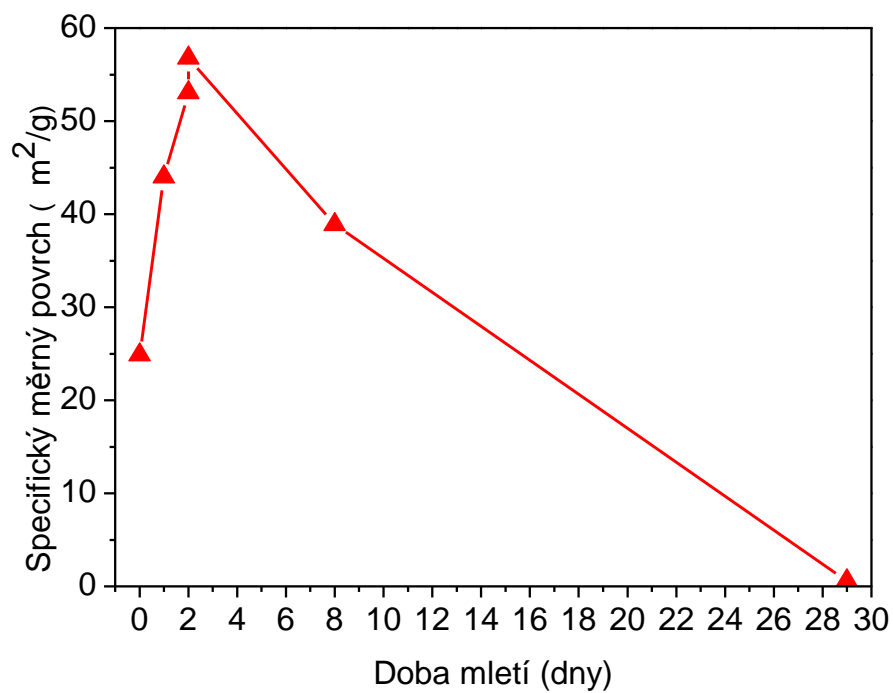
Dle referencí [57] a [58] je jednou z podmínek pro 5p BET analýzu, aby byla hodnota konstanty C vždy pozitivní. Ovšem při analýze vzorku mletého 2 dny, vyšla hodnota konstanty C jako záporná (v Tab. 12 je označen šedě), což znamená, že BET analýza byla provedena s neplatnými hodnotami pro BET rovnici. Bylo proto nutné zvolit pouze vyhovující body pro BET analýzu, což se provádí s pomocí grafu $V[1(p/p_0)]$ vs. p/p_0 (viz Obr. 56). Z grafu vyplývá, že vhodné jsou pouze první tři naměřené body, již se ale nejedná o 5p BET.

Tab. 12: Hodnoty vypočítané z BET analýzy

Délka mletí (dny)	SSA (m ² /g)	R (-)	C (-)	BET (-)
0	24,892	0,999862	23,598	5p
1	44,011	0,999252	63,145	5p
2	53,040	0,998863	-214,484	5p
2	56,764	0,999909	150,662	3p
8	38,874	0,999065	317,979	5p
29	0,603	0,997105	4,842	5p



Obr. 56: Graf pro výpočet vhodných hodnot pro BET analýzu pro vzorek mletý 2 dny



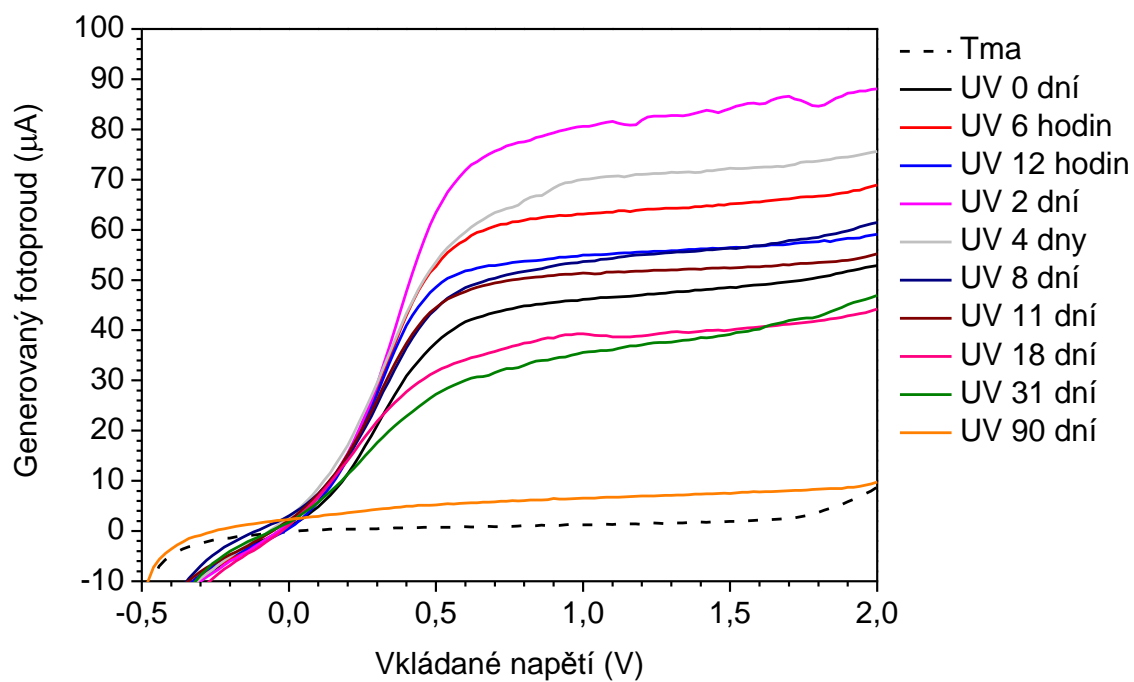
Obr. 57: Závislost specifického měrného povrchu na délce mletí

Z grafu na Obr. 57 je zřejmé, že velikost specifického měrného povrchu (SSA) nejdříve s rostoucí délkou mletí stoupá, nejvyšší SSA má vzorek mletý 2 dny, poté ovšem velikost SSA s rostoucí délkou mletí klesá, přičemž u nejdéle mletého vzorku (29 dní) je SSA ještě nižší než v případě neupraveného vzorku (mletého 0 dní). Hodnota SSA souvisí s velikostí a počtem pórů ve vzorku, při procesu mletí se rozbíjením póry zpřístupňují. Vzorek mletý 2 dny má tedy objem přístupných pórů největší. K nízké hodnotě SSA vzorku mletého 29 dní přispívá přídavek organokřemičitého pojiva, které spojuje částice do větších neporézních agregátů, a proto v konečném důsledku klesá hodnota SSA. Tyto výsledky korespondují s ostatními výsledky ze SEM, profilometrie, elipsometrie a DLS, které ukazují, že vzorky se s rostoucí délkou mletí stávají hladší a tenčí, dochází k rozbíjení velkých agregátů na menší částice, tím pádem se zmenšují i prostory mezi jednotlivými částicemi a částice jsou blíže u sebe.

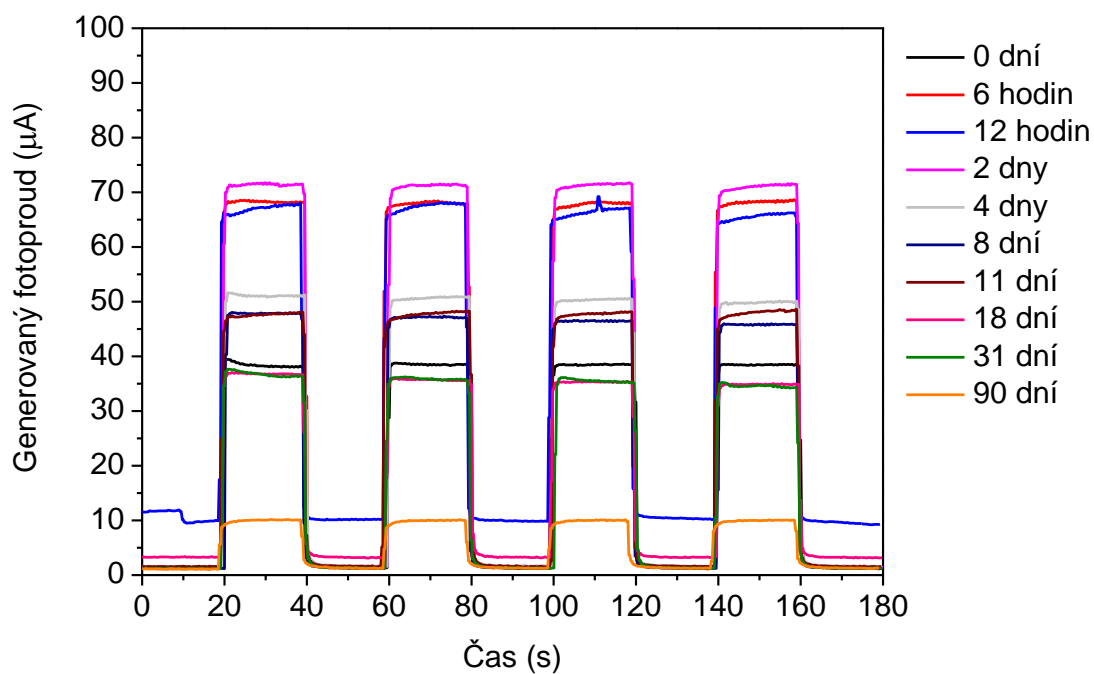
5.7 Vyhodnocení elektrochemických vlastností

Naměřené voltamogramy a chronoamperogramy jsou na Obr. 58 a Obr. 59. UV křivky jednotlivých vzorků na Obr. 58 popisují profil generovaného fotoproudu, odpovídající počtu volných nosičů náboje, generovaných tenkou vrstvou vzorku. Přerušovaná čára je tzv. temná křivka, která charakterizuje odezvu elektrod bez použití UV-záření. Fotoproud, generovaný při ozařování UV-lampou, prudce vzrůstá v oblasti 0–0,5 V a poté má křivka charakteristický tvar plata, kde je množství generovaného fotoproudu prakticky nezávislé na vloženém napětí. Rozdíl mezi světlou a temnou křivkou pak udává celkový generovaný proud elektrochemického článku.

Na Obr. 59 jsou chronoamperometrické charakteristiky vybraných vzorků. Z obou grafů vyplývá, že nejvyšší fotoproud generuje vzorek mletý 2 dny, naopak nejnižší fotoproud generuje vzorek mletý 90 dní. Naměřené hodnoty korespondují s výsledky BET analýzy, která ukázala, že vzorek mletý 2 dny má největší specifický měrný povrch, a tedy nejvíce pórů. Maximální hodnoty voltametrie (pro 1 V), víceméně odpovídají naměřeným maximálním hodnotám chronoamperometrie.



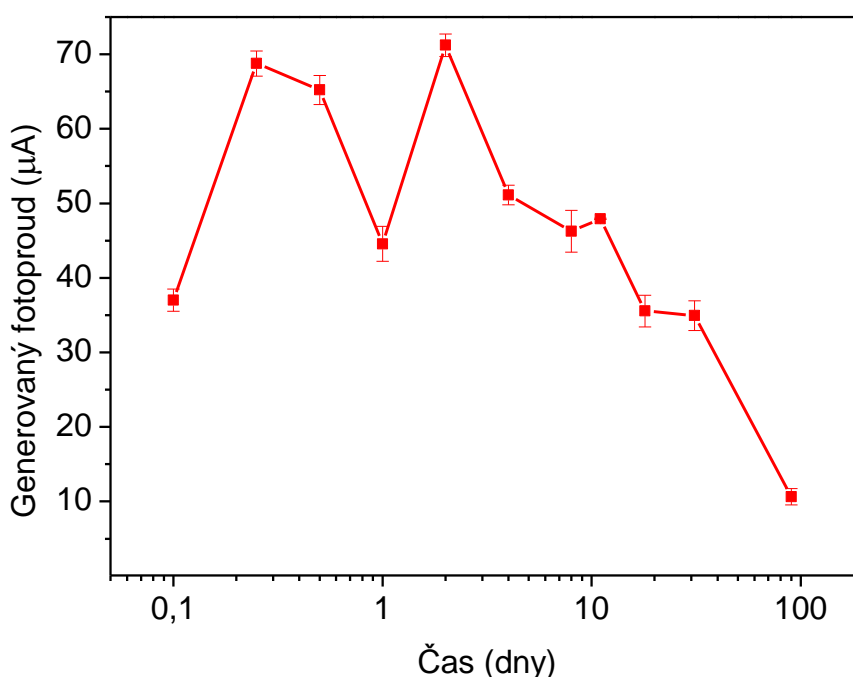
Obr. 58: Voltametrické charakteristiky tenkých vrstev vzorků



Obr. 59: Chronoamperometrické charakteristiky tenkých vrstev vzorků

Tab. 13: Vypočítané průměrné hodnoty generovaného fotoproudu v závislosti na délce mletí

Vzorek	Délka mletí (dny)	Generovaný fotoproud (μA)	Odchylka (μA)
0	0	37,013	1,500
6H	0,25	68,767	1,689
12H	0,5	65,224	1,951
1	1	44,566	2,328
2	2	71,215	1,511
3	4	51,129	1,306
4	8	46,261	2,821
5	11	47,916	0,078
6	18	35,549	2,137
7	31	34,938	2,454
8	90	10,628	1,357



Obr. 60: Závislost generovaného fotoproudu na délce mletí

Na Obr. 60 a v Tab. 13 jsou průměrné hodnoty generovaného fotoproudu, získané zprůměrováním tří chronoamperometrických měření, přičemž byl pro vyhodnocení používán vždy poslední „zub“ záznamu. V grafu na Obr. 60 bylo pro osu x opět použito logaritmické měřítko. Z naměřených dat je zřejmé, že velikost generovaného fotoproudu v čase nejprve stoupá, do maximální hodnoty u vzorku mletého 2 dny, a poté naopak klesá, až k velmi nízké

hodnotě u vzorku mletého 90 dní. Výjimkou je hodnota vzorku mletého 1 den, která ve všech měřeních vykazuje neobvykle nízké hodnoty, a proto jeho data nebyla zařazena do grafů na Obr. 58 a Obr. 59. Nízké hodnoty vzorku mletého 1 den mohou být způsobeny kontaminací vzorku.

6. ZÁVĚR

Tato diplomová práce zkoumala, jak se mění vlastnosti připravených tenkých vrstev oxidu titaničitého v závislosti na stupni rozemletí výchozí disperze. Proces mletí koloidní disperze skleněnými kuličkami probíhal 0–90 dní. Z naměřených experimentálních dat byly zjištěny následující skutečnosti.

Na pořízených SEM snímcích je jasně vidět, že s rostoucí dobou mletí se velké agregáty částic rozemílají až na jednotlivá zrna. Povrch nanesené vrstvy TiO_2 se stává hladším, homogennějším a tenčím, také se zmenšuje hloubka a počet pórů.

Výsledky z kontaktní profilometrie ukazují, že s rostoucím časem mletí tloušťka nanesené vrstvy i její drsnost exponenciálně klesá.

Průměrná velikost částic, získaná pomocí dynamického rozptylu světla, s rostoucí dobou mletí sice klesá, ale výsledky mohou být zkreslené rozptylem větších částic na úkor těch menších. Bylo také zjištěno, že po určité době rozemleté částice agregují zpět do větších celků, přičemž je jejich průměrná velikost ještě vyšší než v případě mletím neupraveného materiálu.

Optické vlastnosti, měřené pomocí integrační koule a spektroskopické elipsometrie, ukazují, jak se v průběhu mletí mění zákal a tloušťka tenkých vrstev, procentuální zastoupení TiO_2 ve vrstvě a spektrální závislosti indexu lomu a extinkčního koeficientu. V průběhu mletí se mění barva tenkých vrstev z bílé na transparentní, dochází ke ztenčování vrstvy a nárůstu procentuálního zastoupení TiO_2 ze 72 na 91 %. Index lomu se s rostoucí délkou mletí posouvá ke kratším vlnovým délkám a zvyšuje se jeho hodnota, která se pohybuje v intervalu 1,6–1,9. Tenké vrstvy dosahují maxima absorpce v oblasti vlnových délek 200–300 nm, také je zřejmé, že krátce mleté vzorky absorbují ve viditelné oblasti spektra, tato zdánlivá absorpce je způsobená nezanedbatelným rozptylem světla tenkých vrstev, naopak dlouze mleté vzorky absorbují pouze v UV oblasti spektra.

Z adsorpční izotermy BET vyplývá, že největší specifický měrný povrch má vzorek mletý 2 dny, dlouze mleté vzorky mají specifický měrný povrch menší než mletím neupravený materiál. K nízkým hodnotám specifického měrného povrchu přispívá přídavek organokřemičitého pojiva, které spojuje částice do větších neporézních agregátů.

S výsledky, získanými pomocí adsorpčních BET izoterm, korespondují také naměřené elektrochemické vlastnosti, kde nejvyšší fotoproud generuje vzorek mletý 2 dny. Dlouze mleté vzorky generují fotoproud nižší než mletím neupravený vzorek.

Největší rozdíly mezi vlastnostmi, naměřenými všemi výše uvedenými analytickými metodami, nastávají během prvních hodin procesu kulového mletí, poté již nejsou změny vlastností tak markantní, ale spíše pozvolné. Nejlepších výsledků dosahuje tenká vrstva vzorku mletého 2 dny.

7. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] KRÁLOVÁ, Marcela, Petr DZIK, Vít KAŠPÁREK, Michal VESELÝ a Jaroslav CIHLÁŘ. Cold-Setting Inkjet Printed Titania Patterns Reinforced by Organosilicate Binder. *Molecules* [online]. 2015, roč. 20, č. 9, s. 16582–16603. ISSN 1420-3049. Získáno z: doi:10.3390/molecules200916582
- [2] CARP, O., C. L. HUISMAN a A. RELLER. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry* [online]. 2004, roč. 32, č. 1–2, s. 33–177. ISSN 00796786. Získáno z: doi:10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001
- [3] GREENWOOD, Norman N. a Alan EARNSHAW. *Chemie prvků*. Praha: Informatorium, 1993. ISBN 80-854-2738-9.
- [4] GE, Mingzheng, Chunyan CAO, Jianying HUANG, Shuhui LI, Zhong CHEN, Ke-Qin ZHANG, Salem S AL-DEYAB a Yuekun LAI. A Review of One-dimensional TiO₂ Nanostructured Materials for Environmental and Energy Applications. *J. Mater. Chem. A* [online]. 2016, roč. 4, č. January, s. 6772–6801. ISSN 2050-7488. Získáno z: doi:10.1039/C5TA09323F
- [5] DAHL, Michael, Yiding LIU a Yadong YIN. Composite Titanium Dioxide Nanomaterials. *Chemical Reviews*. 2014, roč. 114, s. 9853–9889.
- [6] KUMAR, Girish S. a Koteswara K.S.R. RAO. Polymorphic phase transition among the titania crystal structures using a solution-based approach: from precursor chemistry to nucleation process. *Nanoscale* [online]. 1157, roč. 6, s. 11574–11632. ISSN 2040-3372. Získáno z: doi:10.1039/c4nr01657b
- [7] VESELÁ, Mária. *ChemPoint* [online]. 2012 [vid. 15. březen 2017]. Získáno z: <http://www.chempoint.cz/antimikrobiální-aktivita-oxidu-titaniciteho>
- [8] GAYA, Umar Ibrahim a Abdul Halim ABDULLAH. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* [online]. 2008, roč. 9, č. 1, s. 1–12. ISSN 13895567. Získáno z: doi:10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003
- [9] HASSAN, Muhammad, Yaping ZHAO a Bing XIE. Employing TiO₂ photocatalysis to deal with landfill leachate: Current status and development. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2016, roč. 285, s. 264–275. ISSN 13858947. Získáno z: doi:10.1016/j.cej.2015.09.093
- [10] LINSEBIGLER, Amy L, John T YATES a Guangquan LU. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews* [online]. 1995, roč. 95, č. 3, s. 735–758. ISSN 0009-2665. Získáno z: doi:10.1021/cr00035a013
- [11] AHMAD, Rizwan, Zaki AHMAD, Asad Ullah KHAN, Naila Riaz MASTOI, Muhammad ASLAM a Jeonghwan KIM. Photocatalytic systems as an advanced environmental remediation: Recent developments, limitations and new avenues for applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [online]. 2016, roč. 4, č. 4, s. 4143–4164. ISSN 22133437. Získáno z: doi:10.1016/j.jece.2016.09.009
- [12] FUJISHIMA, Akira, Kazuhito HASHIMOTO a Toshiya WANATABE. *TiO₂ fotokatalýza: základy a aplikace*. Praha: Silikátový svaz, 2002. ISBN 80-903113-3-4.
- [13] BARUAH, Sunandan, Muhammad NAJAM KHAN a Joydeep DUTTA. Perspectives and applications of nanotechnology in water treatment. *Environmental Chemistry Letters* [online]. 2016, roč. 14, č. 1, s. 1–14. ISSN 16103661. Získáno z: doi:10.1007/s10311-

- [14] BARUAH, Sunandan a Joydeep DUTTA. Nanotechnology applications in pollution sensing and degradation in agriculture. *Environmental Chemistry Letters* [online]. 2009, roč. 7, č. 3, s. 191–204. ISSN 16103653. Získáno z: doi:10.1007/s10311-009-0228-8
- [15] MAMAGHANI, Alireza Haghighat, Fariborz HAGHIGHAT a Chang Seo LEE. Photocatalytic oxidation technology for indoor environment air purification: The state-of-the-art. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2017, roč. 203, s. 247–269. ISSN 09263373. Získáno z: doi:10.1016/j.apcatb.2016.10.037
- [16] HAY, Stephen O., Timothy OBEE, Zhu LUO, Ting JIANG, Yongtao MENG, Junkai HE, Steven C. MURPHY a Steven SUIB. *The viability of photocatalysis for air purification* [online]. 2015. ISBN 1860454712. Získáno z: doi:10.3390/molecules20011319
- [17] BANERJEE, Swagata, Dionysios D. DIONYSIOU a Suresh C. PILLAI. Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2015, roč. 176–177, s. 396–428. ISSN 09263373. Získáno z: doi:10.1016/j.apcatb.2015.03.058
- [18] ZHANG, Liwu, Ralf DILLERT, Detlef BAHNEMANN a Michaela VORMOOR. Photo-induced hydrophilicity and self-cleaning: models and reality. *Energy & Environmental Science* [online]. 2012, roč. 5, č. 6, s. 7491–7507. ISSN 1754-5692. Získáno z: doi:10.1039/C2EE03390A
- [19] GHOSH, Shreya a Alog Prasad DAS. Modified titanium oxide (TiO₂) nanocomposites and its array of applications: a review. *Toxicological & Environmental Chemistry* [online]. 2015, roč. 97, č. 5, s. 491–514. ISSN 0277-2248. Získáno z: doi:10.1080/02772248.2015.1052204
- [20] YANG, LiXia, ShengLian LUO, QingYun CAI a ShouZhuo YAO. A review on TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, properties, and sensing applications. *Chinese Science Bulletin* [online]. 2010, roč. 55, č. 4, s. 331–338. ISSN 10016538. Získáno z: doi:10.1007/s11434-009-0712-3
- [21] ZHAO, Zhenhuan, Jian TIAN, Yuanhua SANG, Andreu CABOT a Hong LIU. Structure, synthesis, and applications of TiO₂ nanobelts. *Advanced Materials* [online]. 2015, roč. 27, č. 16, s. 2557–2582. ISSN 15214095. Získáno z: doi:10.1002/adma.201405589
- [22] YUN, Jung-Ho, Lianzhou WANG, Rose AMAL a Yun NG. One-Dimensional TiO₂ Nanostructured Photoanodes: From Dye-Sensitized Solar Cells to Perovskite Solar Cells. *Energies* [online]. 2016, roč. 9, č. 12, s. 1030. ISSN 1996-1073. Získáno z: doi:10.3390/en9121030
- [23] RICHHARIYA, Geetam, Anil KUMAR, Perapong TEKASAKUL a Bhupendra GUPTA. Natural dyes for dye sensitized solar cell: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2017, roč. 69, č. April 2015, s. 705–718. ISSN 13640321. Získáno z: doi:10.1016/j.rser.2016.11.198
- [24] BELLA, Federico, Claudio GERBALDI, Claudia BAROLO a Michael GRÄTZEL. Aqueous dye-sensitized solar cells. *Chem. Soc. Rev.* [online]. 2015, roč. 44, č. 11, s. 3431–3473. ISSN 0306-0012. Získáno z: doi:10.1039/C4CS00456F
- [25] RHEE, Shi Woo a Woosung KWON. Key technological elements in dye-sensitized solar cells (DSC). *Korean Journal of Chemical Engineering* [online]. 2011, roč. 28, č. 7, s. 1481–1494. ISSN 02561115. Získáno z: doi:10.1007/s11814-011-0148-8
- [26] HOŠEK, Jan. *Úvod do nanotechnologie*. Praha: České vysoké učení technické, 2010.

ISBN 978-80-01-04555-8.

- [27] SERGEJEV, Gleb Borisovič a Kenneth J. KLAUBUNDE. *Nanochemistry*. Amsterdam: Elsevier, 2013. ISBN 978-0-444-59397-9.
- [28] KHADKA, Prakash, Jieun RO, Hyeongmin KIM, Iksoo KIM, Jeong Tae KIM, Hyunil KIM, Jae Min CHO, Gyiae YUN a Jaehwi LEE. Pharmaceutical particle technologies: An approach to improve drug solubility, dissolution and bioavailability. *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences* [online]. 2014, roč. 9, č. 6, s. 304–316. ISSN 2221285X. Získáno z: doi:10.1016/j.ajps.2014.05.005
- [29] SEDLÁČKOVÁ, Věra a Pavel SEDLÁČEK. *Přípravné procesy*. Ostrava: Technická univerzita VŠB, 2004. ISBN 80-248-0582-0.
- [30] VŮJTEK, Milan, Roman KUBÍNEK a Miroslav MAŠLÁŇ. *Nanoskopie*. Olomouc: Univerzita Palackého, 2012. ISBN 978-80-244-3102-4.
- [31] NEBESÁŘOVÁ, Jana. *Elektronová mikroskopie pro biology* [online]. 2001 [vid. 8. březen 2017]. Získáno z: <http://triton.paru.cas.cz/old-lem/book/Podkap/7.1.html>
- [32] WASSERBAUER, Jaromír. *ChemPoint* [online]. 2011 [vid. 21. březen 2017]. Získáno z: <http://www.chempoint.cz/neni-povrch-jako-povrch>
- [33] DONALD, Am. Environmental scanning electron microscopy for the study of „wet” systems. *Current opinion in colloid & interface science* [online]. 1998, roč. 3, č. 2, s. 143–147. ISSN 13590294. Získáno z: doi:10.1016/S1359-0294(98)80006-X
- [34] *Nanoscience Instruments* [online]. 2017 [vid. 2. březen 2017]. Získáno z: <http://www.nanoscience.com/technology/optical-profiler-technology/how-profilometer-works/>
- [35] CAO, A. Light Scattering. Recent Applications. *Analytical Letters* [online]. 2003, roč. 36, č. 15, s. 3185–3225. ISSN 0003-2719. Získáno z: doi:10.1081/AL-120026567
- [36] *Particle Technology Labs* [online]. [vid. 2. březen 2017]. Získáno z: <http://www.particletechlabs.com/index.php/analytical-testing/particle-size-distribution-analyses/dynamic-light-scattering>
- [37] POLAVARAPU, Lakshminarayana, Jorge PÉREZ-JUSTE, Qing-Hua XU a Luis M. LIZ-MARZÁN. Optical sensing of biological, chemical and ionic species through aggregation of plasmonic nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry C* [online]. 2014, roč. 2, č. 36, s. 7460–7476. ISSN 2050-7526. Získáno z: doi:10.1039/C4TC01142B
- [38] HOLOUBEK, Jaroslav. Some applications of light scattering in materials science. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* [online]. 2007, roč. 106, č. 1–3, s. 104–121. ISSN 00224073. Získáno z: doi:10.1016/j.jqsrt.2007.01.013
- [39] MAILER, Alastair G, Paul S CLEGG a Peter N PUSEY. Particle sizing by dynamic light scattering: non-linear cumulant analysis. *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal* [online]. 2015, roč. 27, č. 14, s. 145102. ISSN 1361-648X. Získáno z: doi:10.1088/0953-8984/27/14/145102
- [40] WHITEHEAD, Lorne a. a Michele a. MOSSMAN. Jack O’Lanterns and integrating spheres: Halloween physics. *American Journal of Physics* [online]. 2006, roč. 74, č. 6, s. 537. ISSN 00029505. Získáno z: doi:10.1119/1.2190687
- [41] DUCHARME, Alfred, Arnold DANIELS, Eric GRANN a Glenn BOREMAN. Design of an integrating sphere as a uniform illumination source. *IEEE Transactions on Education* [online]. 1997, roč. 40, č. 2, s. 131–134. ISSN 00189359. Získáno z:

doi:10.1109/13.572326

- [42] LABSPHERE. Integrating Sphere Theory and Applications. *Technical Guide* [online]. [vid. 22. duben 2017]. Získáno z: <https://www.labsphere.com/site/assets/files/2551/a-guide-to-integrating-sphere-theory-and-applications.pdf>
- [43] SING, Kenneth. The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. 2001, roč. 187–188, s. 3–9. ISSN 09277757. Získáno z: doi:10.1016/S0927-7757(01)00612-4
- [44] BARTOVSKÁ, Lidmila a Marie ŠIŠKOVÁ. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. 3. Praha: VŠCHT, 1999. ISBN 8070803371.
- [45] HORIBA Scientific [online]. [vid. 10. duben 2017]. Získáno z: <http://www.horiba.com/scientific/products/ellipsometers/>
- [46] TOUDERT, Johann. Spectroscopic ellipsometry for active nano- and meta-materials. *Nanotechnology Reviews* [online]. 2014, roč. 3, č. 3, s. 223–245. ISSN 21919097. Získáno z: doi:10.1515/ntrev-2013-0043
- [47] GARCIA-CAUREL, Enric, Antonello DE MARTINO, Jean Paul GASTON a Li YAN. Application of spectroscopic ellipsometry and mueller ellipsometry to optical characterization. *Applied Spectroscopy* [online]. 2013, roč. 67, č. 1, s. 1–21. ISSN 00037028. Získáno z: doi:10.1366/12-06883
- [48] SCHMIEDOVÁ, Veronika. *Studium optických a interferenčních jevů na tenkých vrstvách organických materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2016.
- [49] NEUMANN-SPALLART, Michael. Aspects of Photocatalysis on Semiconductors: Photoelectrocatalysis. *CHIMIA International Journal for Chemistry* [online]. 2007, roč. 61, č. 12, s. 806–809. ISSN 00094293. Získáno z: doi:10.2533/chimia.2007.806
- [50] BAREK, Jiří, František OPEKAR a Karel ŠTULÍK. *Elektroanalytická chemie*. Praha: Karolinum, 2005. ISBN 80-246-1146-5.
- [51] SOMMER, Lumír. *Základy analytické chemie II*. Brno: Vutium, 2000. ISBN 80-214-1742-0.
- [52] KOUNAVES, Samuel. *Voltammetric techniques* [online]. [vid. 22. duben 2017]. Získáno z: <http://www.brown.edu/Departments/Engineering/Courses/En123/Lectures/potentiostat.pdf>
- [53] MONK, Paul. *Fundamentals of Electroanalytical Chemistry*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2002. ISBN 0-471-88036-1.
- [54] UPOL, Katedra fyzikální chemie. *Cyklická voltametrie* [online]. [vid. 22. duben 2017]. Získáno z: fch.upol.cz/skripta/pok1/Cyklicka_voltametrie.pdf
- [55] GRÉGORI, D., I. BENCHENAA, F. CHAPUT, S. THÉRIAS, J.-L. GARDETTE, D. LÉONARD, C. GUILLARD a S. PAROLA. Mechanically stable and photocatalytically active TiO₂/SiO₂ hybrid films on flexible organic substrates. *J. Mater. Chem. A* [online]. 2014, roč. 2, č. 47, s. 20096–20104. ISSN 2050-7488. Získáno z: doi:10.1039/C4TA03826F
- [56] SHIGLEY, Joseph E., Charles R. MISCHKE a Richard G. BUDYNAS. *Konstruování strojních součástí*. 1. Brno: Vutium, 2010. ISBN 9788021426290.
- [57] ROUQUEROL, Jean, Philip LLEWELLYN a Françoise ROUQUEROL. Is the BET

equation applicable to microporous adsorbents? *Studies in Surface Science and Catalysis* [online]. 2007, roč. 160, s. 49–56. ISSN 01672991. Získáno z: doi:10.1016/S0167-2991(07)80008-5

- [58] ROUQUEROL, Françoise, Jean ROUQUEROL, Kenneth S.W. SING, Philip LLEWELLYN a Guillaume MAURIN. *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*. 2. Oxford: Elsevier, 2014. ISBN 978-0-08-097035-6.

8. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

8.1 Seznam použitých zkratek

BET	Zkratka jmen Brunauer, Emmet a Teller
CB	Vodivostní pás (Conducting Band)
CIGS	Selenid mědi, indium a gallia (Copper Indium Gallium Selenide)
DLS	Dynamický rozptyl světla (Dynamic Light Scattering)
DSSC	Barvivem senzitivizované solární články (Dye Sensitized Solar Cells)
EDS	Energiově disperzní spektroskopie (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)
eSEM	Environmentální skenovací elektronový mikroskop
FTO	Fluorem dopovaný oxid cínu (Fluorine doped Tin Oxide)
HOMO	Nejvyšší obsazený molekulový orbital
ITO	Indium dopovaný oxid cínu (Indium doped Tin Oxide)
LED	Dioda emitující světlo (Light Emitting Diode)
LSW	Lineární voltametrie (Linear Sweep Voltammetry)
LUMO	Nejnižší neobsazený molekulový orbital
RPM	Otáčky za minutu (Revolutions per Minute)
SEM	Skenovací elektronový mikroskop (Scanning Electron Microscope)
TEM	Transmisní elektronový mikroskop (Transmission Electron Microscope)
UV	Ultrafialové
VB	Valenční pás (Valence Band)
WDS	Vlnově disperzní spektroskopie (Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy)

8.2 Seznam použitých symbolů

A_{cs}	Molekulární plocha průřezu molekuly adsorbátu
A	Ozařovaná plocha povrchu
a	Adsorbované množství
a_m	Množství plynu adsorbované na jednotkové hmotnosti adsorbátu
C	BET konstanta
C_x, C_y	Variační koeficient
D	Difuzní koeficient
e^-	Elektron
eV	elektronvolt
f	Frikční koeficient
$g^{(1)}(\tau)$	Autokorelační funkce elektrického pole
$g^{(2)}(\tau)$	Autokorelační funkce
h^+	Díra
I	Intenzita rozptýleného záření
I_1	Průměrná intenzita signálu čistého substrátu s uzavřenou integrační koulí
I_2	Průměrná intenzita signálu čistého substrátu s otevřenou integrační koulí
I_3	Průměrná intenzita signálu vzorku s uzavřenou integrační koulí
I_4	Průměrná intenzita signálu vzorku s otevřenou integrační koulí
k_B	Boltzmanova konstanta
L_e	Zář
M	Molární hmotnost adsorbátu
n	Počet hodnot
n_μ	Velikost hodnoty
n_a	Počet adsorbovaných vrstev

N_A	Avogardova konstanta
p/p_0	Relativní tlak
p_{rel}	Relativní tlak (p/p_0)
\vec{q}	Rozptylový vektor
q_a	Adsorpční teplo
q_k	Kondenzační teplo
R	Univerzální plynová konstanta
R_a	Střední aritmetická úchylka profilu
R_H	Hydrodynamický poloměr částice
r_p a r_s	Fresnelovy koeficienty
R_q	Průměrná kvadratická úchylka profilu
S	Specifický měrný povrch
S_t	Celková plocha povrchu
T	Termodynamická teplota
\vec{u}	Rychlost částice
W	Hmotnost adsorbovaného plynu
w	Hmotnost vzorku
W_m	Hmotnost adsorbátu tvořící monovrstvu
x, y	Náhodně proměnné
y_i	Hodnota na ose y
β	Koherenční faktor
Γ	Stupeň poklesu (Decay Rate)
Δ	Elipsometrický úhel charakterizující rozdíly fáze světelných vln mezi p- a s-polarizovaným světlem
δ_p a δ_s	Fázové rozdíly jednotlivých složek
$\Delta\omega$	Frekvenční posun
η_0	Dynamická viskozita čistého rozpouštědla
λ	Vlnová délka
μ, μ_x, μ_y	Střední hodnota
π	Prostorový úhel
ρ	Reflektance (odrazivost)
$\sigma, \sigma_x, \sigma_y$	Směrodatná odchylka
τ	Doba zpoždění
Φ_i	Zářivý tok zdroje
Ψ	Elipsometrický úhel charakterizující poměr amplitudy